

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, V. JERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 18. November 1930

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
P. SALDAU-Leningrad: Spezielle Eigenschaften eutektischer und eutektoider Gemische in den binären Metallsystemen. Mit 35 Figuren im Text. (23. Juni 1930.)	1
GERHART JANDER und FRANZ BUSCH-Göttingen: Über die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumpräparaten aus dem Carnallit. III. (8. Oktober 1930.)	38
K. CLUSIUS-Oxford: Über Rubidium- und Cäsiumnitrid. (19. September 1930.)	47
ALFONS KLEMENC und JOHANN RUPP-Wien: Zur Kenntnis der Salpetersäure. VI. Die Totaldampfdrucke der Lösungen von Stickstoffdioxid in hochkonzentrierter bis absoluter Salpetersäure und die entsprechenden Dichten. Mit 6 Figuren im Text. (4. Oktober 1930.)	51
C. KRÖGER-Breslau: Die Abhängigkeit der Knallgaskatalyse von der Katalysatormenge. Mit 10 Figuren im Text. (7. Oktober 1930.)	73
A. SIMON und TH. REETZ-Stuttgart: Zur Frage der Eisenaktivität. V. Mitteilung. Die Benzidinreaktion. (11. Oktober 1930.)	89

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten
werden im nächsten Hefte bekanntgegeben.

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Grenzflächenvorgänge in der unbelebten und belebten Natur

Von **Prof. Dr. David Reichinstein**, Berlin.

Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. A. Einstein, Berlin. XIV, 434 Seiten mit 69 Figuren im Text. 1930. 8^o. Rm. 34.50, geb. Rm. 36.50

AUS DEM INHALTSVERZEICHNIS:

Aus Kapitel 2: Adsorptionskatalyse. Der Vorgang des Leuchtens des Phosphors und Passivität der Metalle. Aus Kapitel 4: Die Adsorptionsvorgänge der Biochemie. Was sind Antiseptika, Antipyretika, Hypnotika, Narkotika, Lokalanästhetika? Erhöhung der Selektivität der Gifte, als leitendes Prinzip der Chemotherapie der bakteriellen Erkrankungen. Aus Kapitel 5: Die Erfahrungswelt der galvanischen Polarisation. Die Methodologie der Stromdichte-Spannungskurven. Die Kinetik der anodischen Sauerstoffentwicklung. Der Meßapparat der Kinetik der Elektrodenvorgänge. Der elektromotorisch wirksame Raum. Elektrochemische Passivität. Die galvanische Polarisation der festen lichtempfindlichen Selenzelle. Aus Kapitel 9: Die Dynamik der Adsorptionsvorgänge. Wo soll der Adsorptionsraum lokalisiert gedacht werden? Die Verallgemeinerung des Verdrängungsprinzips.

Das Buch behandelt die Kinetik der heterogenen Vorgänge, zu denen ja die überwiegende Anzahl aller Vorgänge der Natur gehört, und denen die Adsorptionsvorgänge zugrunde liegen. Aus dem Buche wird der Leser entnehmen können, daß nicht nur die unmittelbar gegebenen heterogenen Vorgänge und die biochemischen Vorgänge, sondern auch die elektrochemischen sowie die Vorgänge des Richardson-Effektes einen Adsorptionscharakter besitzen. Ein großer Teil der theoretischen Verallgemeinerungen sowie der experimentellen Ergebnisse, stellt die Arbeiten des Verfassers und seiner Mitarbeiter während seiner 20 jähr. Tätigkeit dar.

Johann Ambrosius Barth / Verlag / Leipzig

Spezielle Eigenschaften eutektischer und eutektoider Gemische in den binären Metallsystemen

Von P. SALDAU¹⁾

Mit 35 Figuren im Text

Seitdem GUTHRIE²⁾ gezeigt hat, daß die Natur der Kryohydrate, die sich in Salzlösungen bilden, und die der Eutektika in Metallgemischen ihrem Wesen nach die gleiche ist — sie bestehen aus zwei Phasen und haben nichts Gemeinsames mit chemischen Verbindungen — hat sich in der Literatur bezüglich eutektischer Legierungen ein ziemlich reiches Material angesammelt.

Für die vorliegende Arbeit sind jedoch nur die Untersuchungen von Interesse, die sich mit dem Studium der Eigenschaften der Eutektika im Vergleich mit den der Zusammensetzung nach naheliegenden Gemischen befassen. Hierher gehören in erster Linie die Untersuchungen von ROBERTS-AUSTEN, der fand, daß die maximale Zugelastizität bei den Zinn-Bleilegierungen³⁾ der eutektischen Zusammensetzung, bei den Legierungen von Eisen mit Kohle⁴⁾ dem eutektischen Stahl mit 0,9% Kohlenstoff entspricht.

Einige Jahre später fanden SAPOSCHNIKOW⁵⁾, KANEWSKI und SACHAROW, daß die eutektischen Gemische der Systeme: Antimon-Blei, Zinn-Blei, Aluminium-Zink, ein relatives Härtemaximum besitzen; die eutektischen Gemische von Zink-Cadmium haben die maximale Elastizitätsgrenze.

Auf Grund der angeführten Erscheinungen haben N. KURNAKOW und S. ŽEMČUŽNY⁶⁾, indem sie für Legierungen, die aus Metall-

¹⁾ Aus dem russischen Manuskript übersetzt von J. PINSKER, Berlin.

²⁾ FREDERICK GUTHRIE, Phil. Mag. (4) 1 (1875), 240, 377; (5) 1 (1876), 49, 354, 446; 2 (1876), 105; 17 (1884), 462.

³⁾ ROBERTS-AUSTEN, Proceedings (1897), 43.

⁴⁾ ROBERTS-AUSTEN, Metallogr. II (1899), 203.

⁵⁾ A. SAPOSCHNIKOW, J. KANEWSKI, Journ. Russ. chem. Ges. 38 (1906), 246; 39 (1907), 901; A. SAPOSCHNIKOW, M. SACHAROW, Journ. Russ. chem. Ges. 39 (1907), 647, 907; 40 (1908), 95.

⁶⁾ N. KURNAKOW, S. ŽEMČUŽNY, Journ. Russ. chem. Ges. 39 (1907), 1148; Ber. Petersb. Polyt. Inst. 9 (1908), 393.

gemengen bestehen, ein geradliniges Härtediagramm aufstellten, die Meinung ausgesprochen, daß die Abweichungen des Eigenschaftsdiagramms der eutektischen Gemische von einer Geraden auf innere Spannungen zurückzuführen sind, die bei rascher gleichzeitiger Kristallisation der Metallgemische auftreten, und daß ferner ein geradliniges Diagramm nur dem stabilen Zustand zukommt, d. h. dann auftritt, „wenn sich das eutektische Gemisch durch keine besondere Eigenschaften vor den der Zusammensetzung nach naheliegenden Legierungen auszeichnet.“

Im Jahre 1913 untersuchten A. GLASUNOW und M. MATWEEV¹⁾ Härte und elektrische Leitfähigkeit der Zink-Cadmiumlegierungen und fanden, daß das dem eutektischen Punkte entsprechende Härtemaximum beim Durchhämmern und längeren Ausglühen (900 Stdn.) vollständig verschwindet.

Es ist jedoch hervorzuheben, daß die gefundenen Werte für die Härte im Gebiete des Eutektikums erheblich von einer Geraden abweichen, wie aus der Fig. 1 zu

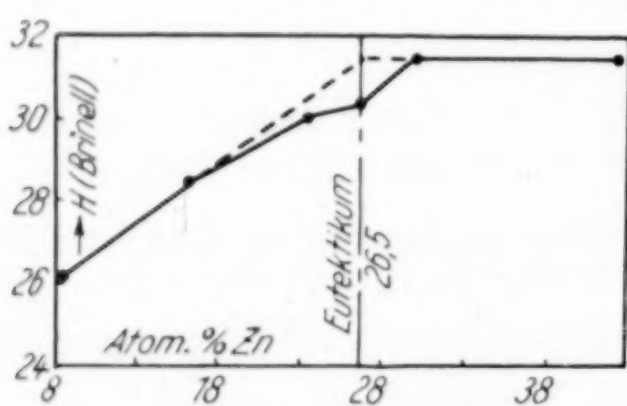


Fig. 1. Atom-% Zn

ersehen ist, die das Härtediagramm darstellt, das nach den Angaben von GLASUNOW und MATWEEV gezeichnet ist. Diesem Diagramme nach ist eher anzunehmen, daß das Eutektikum dem Schnittpunkte zweier Geraden entspricht, da die Härte der Zink-

Cadmiumlegierungen nach beiden Seiten des Eutektikums in diesem System selbst im geglähten Zustande sich nicht in das Schema des geradlinigen Eigenschaftsdiagramms einordnen läßt.

Im Jahre 1915 haben N. KURNAKOW und A. ACHNASAROW²⁾ auf Grund der Untersuchung des Einflusses der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Härte der Eutektika der Legierungen von Cadmium mit Zink, Kupfer mit Silber, Gold mit Nickel festgestellt, daß die Eutektika die Fähigkeit besitzen, bei rascher Abkühlung hart zu werden und demzufolge eine bedeutend größere Härte zu erhalten, als die ihnen naheliegenden Gemische. Dabei ist die Härte der langsam abgekühlten Eutektika viel geringer als die der abgeschreckten. Unter

¹⁾ A. GLASUNOW u. M. MATWEEV, Ber. d. Petersb. Polyt. Inst. **19** (1913), 471; Z. Metallographie **1913**, 113.

²⁾ N. KURNAKOW, A. ACHNASAROW, Ber. d. Petersb. Polyt. Inst. **24** (1915); Z. anorg. u. allg. Chem. **125** (1923), 185.

Zugrundelegung dieser Tatsachen führen N. KURNAKOW und A. ACHNASAROW die beobachtete Abweichung vom geradlinigen Härte-diagramm auf die Eigenschaft der eutektischen Gemische, sich zu härten, zurück und kommen zum Schluß, daß das geradlinige Eigenschaftsschema, das für Legierungen charakteristisch ist, in stabilem Zustand auch für das eutektische Gebiet Geltung hat.

Die Beobachtungen des Autors über die Härte und elektrische Leitfähigkeit der geglühten eutektischen Legierungen bei der Untersuchung der Gleichgewichte in den Systemen, die einen eutektischen Punkt besitzen, haben weder für die Leitfähigkeit und den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes noch für die Härte ein geradliniges Diagramm ergeben. Die relative Zunahme der Härte und die entsprechende Abnahme der Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten dieser eutektischen Legierungen erinnern an die Eigenschaften fester Lösungen mit dem Unterschiede, daß bei den festen Lösungen diese Eigenschaften noch stärker ausgeprägt sind.

Diese Erscheinung wurde vom Autor so erklärt, daß die festen Lösungen einen höheren Dispersitätsgrad besitzen als die eutektischen Gemische und es wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Ursache des Auftretens der erwähnten Erscheinungen in der Verschiedenheit des Dispersitätsgrades zu suchen wäre.

Als nun die Untersuchungen des elektrischen Widerstandes des Eisens und des Stahles bei hohen Temperaturen¹⁾ gezeigt hatten, daß der geglühte eutektische Stahl sich seinem spezifischen Widerstande nach ebensowenig in das geradlinige Diagramm der physikalischen Eigenschaften für mechanische Gemenge unterbringen läßt, und dies sogar bei sämtlichen Temperaturen bis zum Übergang des Perlits in die feste Lösung, — entstand die allgemeine Frage nach den speziellen Eigenschaften der eutektischen und eutektoiden Gemische in den Metallsystemen.

Da nun bezüglich der Abweichung der Eigenschaften der gegossenen eutektischen Legierungen vom geradlinigen Diagramm keine Meinungsverschiedenheit herrscht, wie es aus den angeführten Daten ersichtlich ist, so handelt es sich hier um die Aufklärung über die Nichtanwendbarkeit des geradlinigen Eigenschaftsdiagramms für die geglühte Eutektika.

Nach der ersten vorläufigen Mitteilung im Jahre 1914 über die Nichtanwendbarkeit des geradlinigen Eigenschaftsdiagramms für die eutektischen Gemische (in geglühtem Zustande) im System Gold-

¹⁾ P. SALDAU, Carnegie-Scholarship Memoirs 7 (1916), 195.

Cadmium habe ich eine Reihe eutektischer Untersuchungen der verschiedenen Eigenschaften der geglühten eutektischen Legierungen auch in den anderen Systemen, darunter auch der eutektoidalen Legierungen von Eisen mit Kohlenstoff vorgenommen. Einige Resultate dieser Untersuchungen sind bereits früher mitgeteilt worden¹⁾; in dieser Abhandlung werden sämtliche Ergebnisse der Untersuchung der Eigenschaften der geglühten eutektischen und eutektoiden Legierungen zusammengestellt und es wird die Bilanz einer 15jährigen Forschung gezogen, was gewisse Verallgemeinerungen gestattet.

Abgesehen von kurzen Angaben über die angewandten Versuchsmethoden sind die Resultate in drei Gruppen eingeteilt:

I. Eigenschaften der Eutektika in Systemen, bei denen intermetallische chemische Verbindungen fehlen.

II. Eigenschaften der Eutektika in Systemen, bei denen intermetallische chemische Verbindungen vorhanden sind.

III. Eigenschaften der Eutektoide.

Herstellung der Proben und Untersuchungsmethode

Als Ausgangsmaterial dienten die reinsten Präparate von KAHLBAUM. Das Zusammenschmelzen geschah in Graphittiegeln unter einer Schicht von $KCl + LiCl$; die Stäbchen für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden nach dem Verfahren von N. STEPANOW²⁾ eingesaugt und der Rest der Schmelze diente zur Untersuchung der Härte und des Fließdrucks. Auf diese Weise hatten die Proben bei sämtlichen Versuchen ein und dieselbe Zusammensetzung und dies ermöglichte, die verschiedenen Eigenschaften des eutektischen Gemisches gegenüberzustellen.

Es hat sich gezeigt, daß man bei Systemen mit niedriger Temperatur des Eutektikums, wie z. B. Pb-Sn, Pb-Sb und Sn-Zn, Proben mit sehr geringen Verlusten, die die Fehlergrenze der chemischen Analysen nicht überschreiten, herstellen kann. Die Zusammensetzung der Proben wurde daher nicht auf analytischem Wege ermittelt, sondern lediglich durch Wägen der erkalteten Schmelze.

¹⁾ P. SALDAU, Journ. Russ. chem. Ges. I (1916), II, 2; Journ. Inst. of Metals 30 (1923), 351; Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1925), 325; Ber. d. Phys. chem. Inst. 3 (1926), 211.

²⁾ N. STEPANOW, Elektrische Leitfähigkeit metallurgischer Gemische 1911. St. Petersburg.

Bei den übrigen Systemen Au-Zn, Au-Cd und Fe-C wurde die Zusammensetzung der Proben analytisch bestimmt.

Beim Glühen wurden die Proben in vorher evakuierte Glasröhren eingeschmolzen.

Was die Meßmethoden betrifft, so wurde die Härte in Brinell mit Hilfe der Presse von GAGARIN (10 mm Kügelchen bei Belastung von 50 kg während 30 Sekunden) ermittelt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit der THOMSON'schen Doppelbrücke mit Hilfe eines bereits früher beschriebenen Apparates¹⁾ gemessen. Die Temperatur wurde mit dem Platin-Platinrhodiumelement bestimmt; Genauigkeit etwa 1°.

Der Fließdruck wurde mit der Presse von GAGARIN unter Anwendung eines von N. KURNAKOW²⁾ und S. ŽEMČUŽNY angegebenen Apparaten gemessen.

I. Eigenschaften der Eutektika in Systemen, bei denen intermetallische chemische Verbindungen fehlen

I. Eutektische Gemische im System Zinn-Blei

1. Polymorphe Umwandlungen der Komponenten

Die wichtigsten Literaturangaben bezüglich der polymorphen Umwandlung des Zinns und des Bleies in festem Zustande sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die angeführten Abweichungen veranlaßten den Autor, einige Untersuchungen des Polymorphismus des Zinns und Bleies vorzunehmen, und zwar durch Messungen des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur.

Nach dem Ausglühen der Proben während 6 Wochen bei 170° wurde der elektrische Widerstand gemessen: einmal beim Erhitzen und einmal beim Abkühlen.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4 angegeben und in Figg. 2 und 3 graphisch dargestellt.

Die Kurve der Änderung des spezifischen Widerstandes des Zinns in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Fig. 2 aufgezeichnet; sie besitzt zwei Knicke entsprechend den Umwandlungspunkten bei den Temperaturen 145° und 162°.

¹⁾ P. SALDAU, Carnegie-Scholarship Memoirs 7 (1916), 195; Journ. Russ. chem. Ges. 1917, 449.

²⁾ N. KURNAKOW, S. ŽEMČUŽNY, Ber. Polyt. Inst. 19 (1913), 373; Jahrb. f. Radiokt. u. Elektr. II (1914), 43.

Tabelle 1

Komponente	Autor	Umwandlungs- temperatur in °C
Zinn	Allgemein angenommen	18
	COHEN u. v. ELJK ¹⁾	161
	TAMMAN, WERIGIN, LEWKOJEFF ²⁾	203
	DEGENS ³⁾	161
	WERNER ⁴⁾	161
	JÄNECKE ⁵⁾	190
Blei	COHEN, INOUE ⁶⁾	Nicht ermittelt
	COHEN u. HELDERMANN ⁷⁾	Einige Formen
	JÄNECKE ⁸⁾	49—72 beim Erhitzen
		65—69 beim Abkühlen
	THIEL ⁹⁾	Nicht ermittelt
	RAWDON ¹⁰⁾	" "

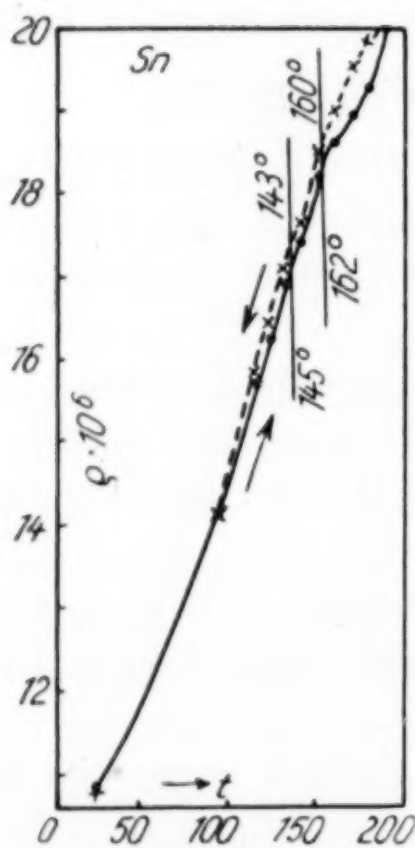


Fig. 2

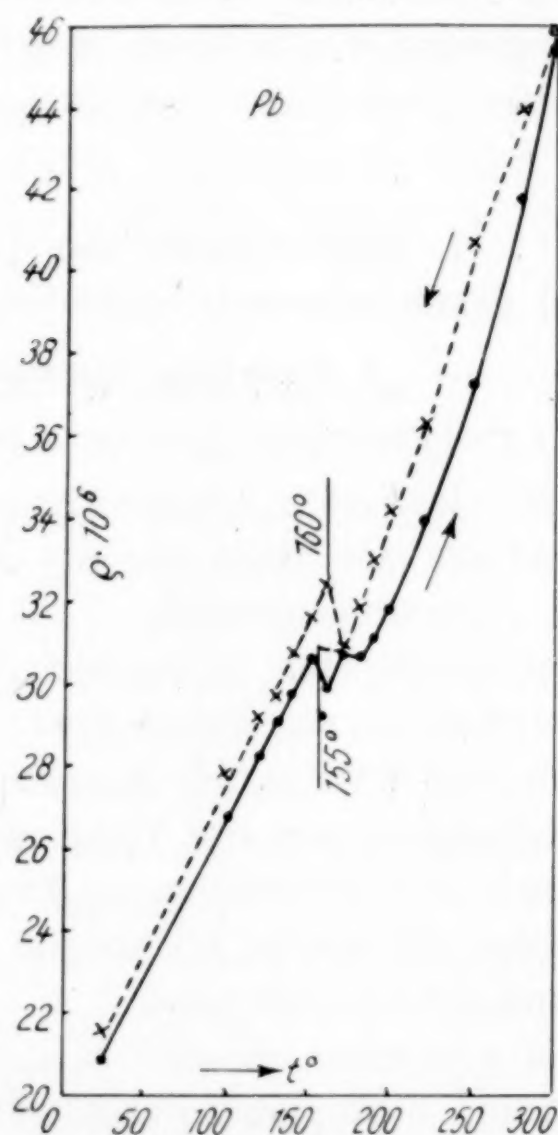


Fig. 3

- ¹⁾ COHEN, v. ELJK, Z. phys. Chem. **30** (1899), 601.
- ²⁾ TAMMAN, WERIGIN, LEWKOJEFF, Ann. d. Phys. (4) **10** (1903), 647.
- ³⁾ DEGENS, Z. anorg. Chem. **63** (1909), 207.
- ⁴⁾ WERNER, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 275.
- ⁵⁾ JÄNECKE, Z. phys. Chem. **90** (1915), 316.
- ⁶⁾ COHEN, INOUE, Z. phys. Chem. **74** (1910), 202.
- ⁷⁾ COHEN, HELDERMANN, Z. phys. Chem. **89** (1914), 733.
- ⁸⁾ JÄNECKE, Z. phys. Chem. **90** (1915), 336.
- ⁹⁾ THIEL, Ber. **53** (1920), 1052—1066; Chem. Zbl. III (1920), 177.
- ¹⁰⁾ RAWDON, Min. u. Metallurgy (1920) Februar; Chem. Zbl. III (1920), 273.

Die Umwandlung bei 162° stimmt mit den oben angeführten Angaben von DEGENS und WERNER (161°) überein; die Umwandlung bei 145° ist neu und bisher von niemandem angegeben. Hierdurch wird die von DEGENS¹⁾ gefundene Umwandlungstemperatur 146° bei den zwischenliegenden Legierungen im System Zinn-Blei verständlich. Die letztere spricht keinesfalls für die Bildung irgendeiner intermetallischen Verbindung, da sich ja diese Umwandlung auf das Zinn — eine der Komponenten dieser Legierungen — bezieht. Als Bestätigung hierfür können die Kurven des elektrischen Widerstandes der intermediären Legierungen dienen; diese Kurven zeigen deutlich einen Knick bei 145° . Eine dieser Kurven ist in Fig. 4 eingeführt.

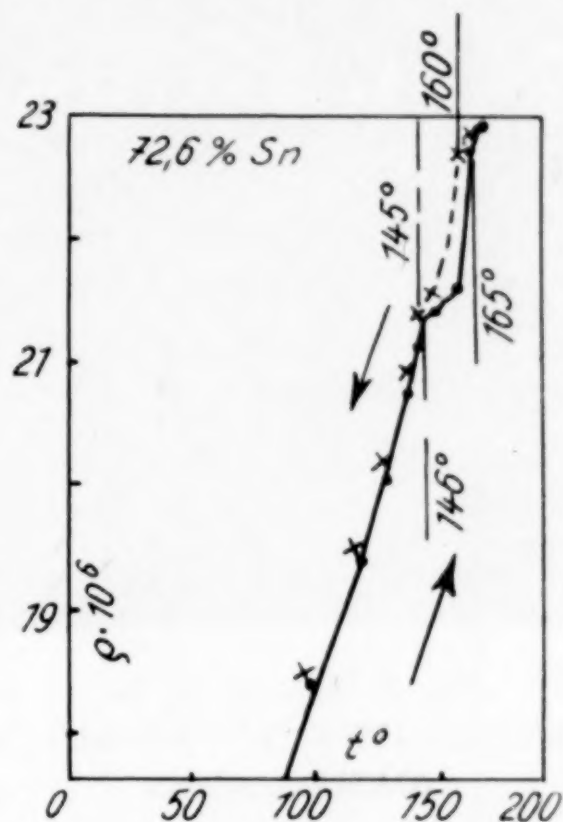


Fig. 4

Die Kurve der Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes des Bleis mit der Temperatur zeigt deutlich (vgl. Fig. 3) einen scharfen Rückkehrpunkt bei 160° . Es ist hervorzuheben, daß dieser Knick auf der Widerstandskurve beim Erhitzen schon bei 155° auftritt, also niedriger als beim Abkühlen, worauf schon JÄNECKE aufmerksam machte.

Beim wiederholten Erhitzen bleibt der Knick bestehen; er tritt aber je nach der Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen im Intervalle von 150 — 170° auf.

2. Gegenseitige Löslichkeit in festem Zustande

Nach DEGENS löst sich Zinn in Blei bis zu 12 Atom-% auf.

3. Eutektischer Punkt

Die Proben für die Untersuchungen im Gebiete 70—80 Atom-% Zinn wurden nach dem allgemeinen, oben beschriebenen Verfahren hergestellt, wobei die Zusammensetzung der nahe am Eutektikum liegenden Proben um 0,5 Atom-% untereinander differierten. Ferner wurde mit Hilfe der Mikroanalyse festgestellt, daß die Probe der eutektischen Struktur 74,6 Atom-% Zinn enthielt, was mit Angaben

¹⁾ DEGENS, Z. anorg. Chem. **63** (1909), 212, 218.

VON ROSENHAIN, TUCKER¹⁾ und BRADY²⁾ gut übereinstimmt. Die Struktur dieser bei langsamer Abkühlung erhaltenen Probe ist in den Photographien, Figg. 5 und 6, wiedergegeben; sie spricht deutlich

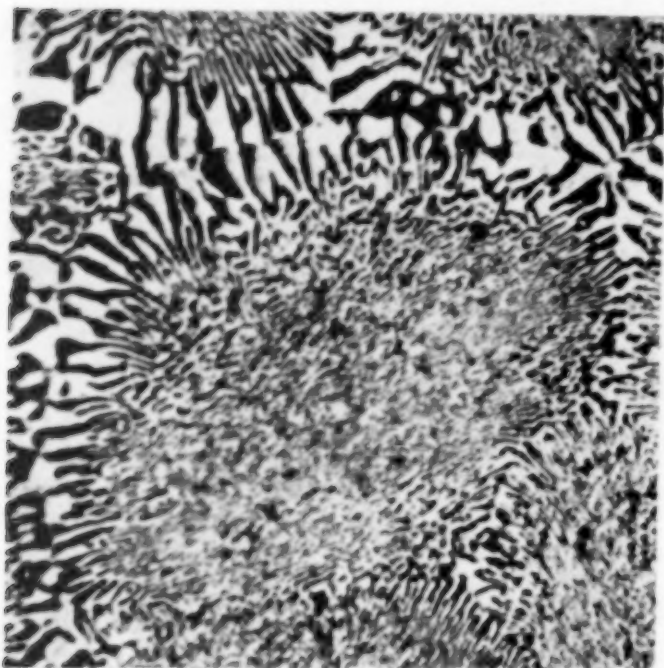


Fig. 5. 74,6 At.-% Sn, $\times 70$
Eutektikum (Pb + Sn), Schnitt || der
Abkühlungsebene

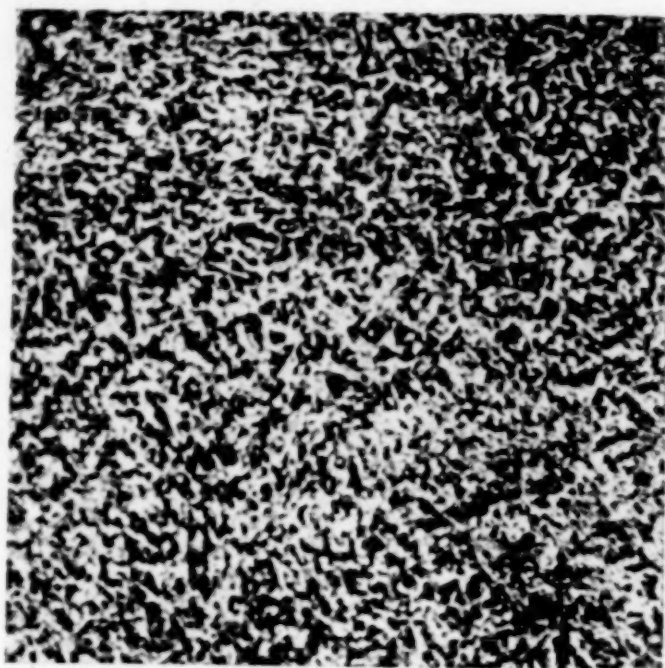


Fig. 6. 74,6 At.-% Sn, $\times 70$
Eutektikum (Pb + Sn), Schnitt \perp der
Abkühlungsebene

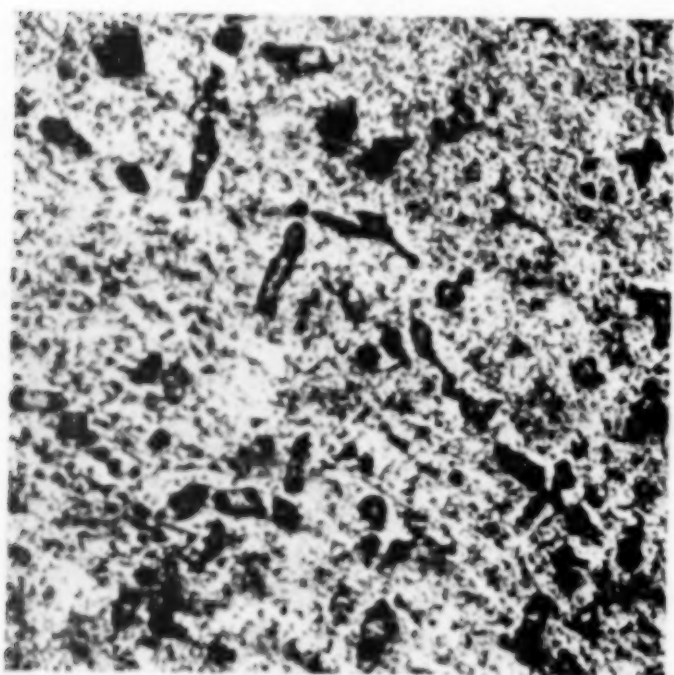


Fig. 7. 72,6 At.-% Sn, $\times 70$
langsam abgekühlt

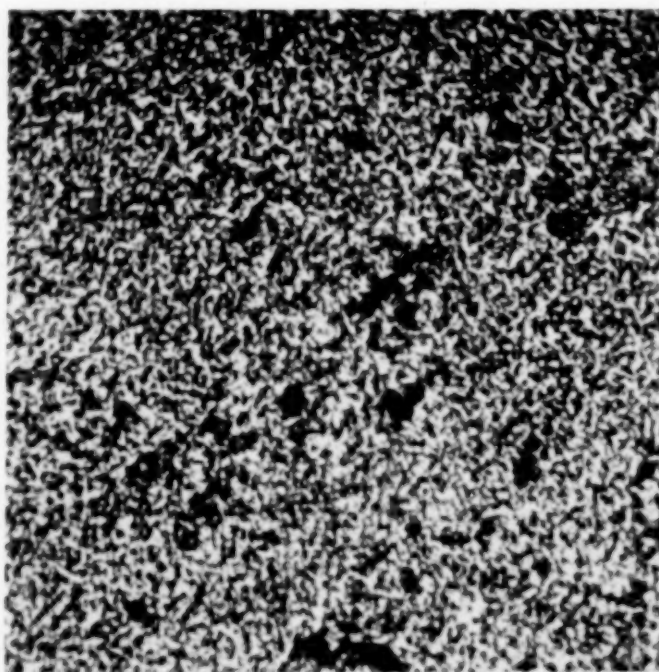


Fig. 8. 72,6 At.-% Sn, $\times 70$
geglüht 6 Wochen bei 170°

für die eutektische Beschaffenheit dieser Legierung. Auf der Photographie, Fig. 5, ist die Struktur des Schnittes parallel der Fläche maximaler Erstarrung sichtbar, auf Photographie, Fig. 6, die des Schnittes

¹⁾ ROSENHAIN, TUCKER, Phil. Trans. Roy. Soc. **209** (1909), 117.

²⁾ BRADY, Journ. Inst. of Met. **28** (1922), 382.

senkrecht zu dieser Fläche. Die Ursache der Verschiedenheit der Struktur eutektischer Legierungen in den zwei senkrecht zueinander ebenen Flächen ist bereits von R. VOGEL¹⁾ aufgeklärt.

Die Proben wurden nachher 6 Wochen lang bei $170^{\circ} \pm 5^{\circ}$ ge-
glüht. Die Mikroanalyse der eutektischen Legierungen nach dem
Glühen zeigt, daß keine merklichen Veränderungen in der Struktur
des Eutektikums stattgefunden haben, und deshalb sind diese Photo-
graphien nicht wiedergegeben.

Auf den Photographien, Figg. 7 und 8, ist die Mikrostruktur
einer Probe mit 72,6 Atom-% Zinn, also mit einem Überschuß an
Blei, vor und nach dem Glühen dargestellt. Aus diesen Photo-
graphien ist ersichtlich, daß in dieser Probe während des Aus-
glühens eine deutliche Umgruppierung der Strukturelemente statt-
gefunden hat, und zwar unter Bildung eines mehr homogenen
Eutektikums und Absonderung der überschüssigen Phase; es handelt
sich also hier um eine Koaleszenzerscheinung.

4. Physikalisch-chemische Eigenschaften

a) Härte

Die Härte in Brinell wurde dreimal gemessen: vor dem Glühen,
nach 2wöchigem und nach 6wöchigem Glühen bei 170° . Die Meß-
ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben und in Fig. 9 (a) graphisch
dargestellt.

Tabelle 2

Zusammensetzung in Atom-%		Härte in Brinell			Anmerkung
Sn	Pb	vor dem Glühen	nach 2 wöch. Glühen	nach 6 wöch. Glühen	
70	30	14,12	12,44	10,68	Eutektikum
72,6	27,4	14,47	12,63	10,80	
73,6	26,4	15,16	13,05	—	
74,6	25,4	17,09	13,64	11,46	
75,6	24,4	15,16	13,26	—	
76,6	23,4	13,57	13,00	10,23	
77,6	22,4	13,53	12,50	—	
80	20	13,26	11,80	9,36	

Das Diagramm der Änderung der Härte in Abhängigkeit von
der Zusammensetzung und der Glühdauer zeigt, daß trotz der
Abnahme des absoluten Wertes der Härte mit zunehmen-
der Glühdauer die Härte der Legierung von eutektischer

¹⁾ R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **76** (1912), 425.

Struktur stets größer ist als die Härte der Legierungen, die auf beiden Seiten des Eutektikums liegen.

Es ist hervorzuheben, daß mit zunehmender Erhitzungsdauer, d. h. je mehr sich die Legierungen dem Gleichgewichtszustand nähern,

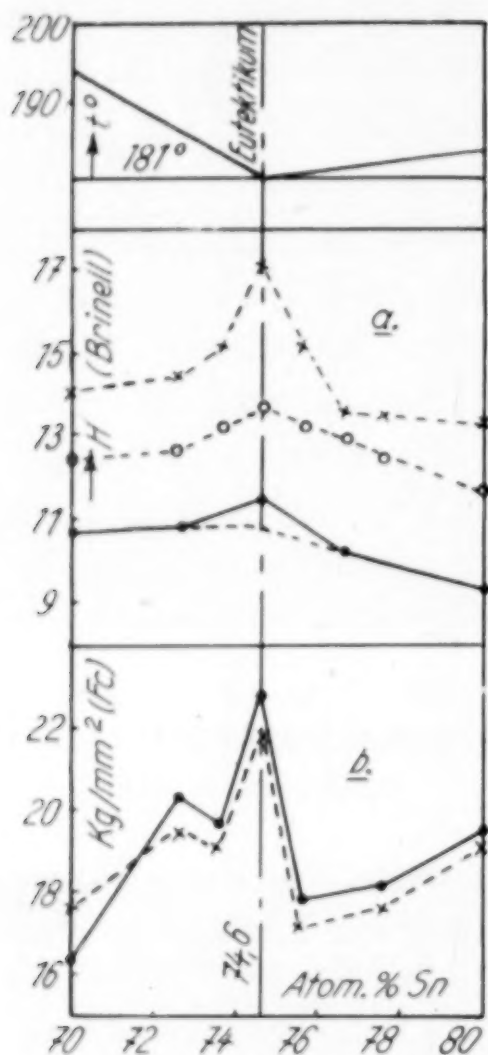


Fig. 9

der Unterschied zwischen der Härte des Eutektikums und der Härte der benachbarten Legierungen geringer wird. Wenn wir sogar die Annahme zulassen, daß bei hinreichender Erhitzungsdauer, wobei der Gleichgewichtszustand der Legierungen erreicht wird, das Härte-diagramm die Lage einnehmen wird, wie es die punktierte Kurve zeigt, so wird auch dann die Härte des Eutektikums eine ganz besondere Lage auf dem Härte-diagramm des Systems Zinn-Blei haben. Diese Lage ist gekennzeichnet als der Schnittpunkt zweier Geraden, die die Härte der Legierungen nach beiden Seiten des Eutektikums bis zu den Grenzen der von den Komponenten gebildeten Phasen variabler Zusammensetzung (fester Lösungen) charakterisieren.

b) Fließdruck

Der Fließdruck wurde zweimal gemessen: einmal vor dem Ausglühen und das zweitemal nach dem Ausglühen sechs Wochen lang bei 170°. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben und in Fig. 9 (b) graphisch dargestellt. Wie aus der Figur ersichtlich,

Tabelle 3

Zusammensetzung in Atom-%		Fließdruck (F_c) kg/mm^2		Anmerkung
Zinn	Blei	vor dem Glühen	nach 6 wöch. Glühen	
70	30	17,657	16,624	$t = 15^\circ$ $d = 4,90 \text{ mm}$ $D = 15,25 \text{ mm}$
72,6	27,4	19,483	20,373	
73,6	26,4	19,118	19,605	
74,6	25,4	21,860	22,803	
75,6	24,4	17,048	17,657	
77,6	22,4	17,657	18,083	
80	20	19,118	19,483	

ist der Fließdruck der eutektischen Legierungen bedeutend höher als der Druck der benachbarten von beiden Seiten des Eutektikums liegenden Legierungen.

Es ist von besonderem Interesse, daß nach 6wöchigem Glühen das Hervortreten des Eutektikums sich noch schärfer bemerkbar macht. Auf dem Diagramme der Änderung des Fließdrucks mit der Zusammensetzung nimmt das Eutektikum die Lage einer sehr scharfen Spitze ein, die sich oberhalb der Legierungen eines sehr begrenzten Gebietes — nicht mehr als 2% von beiden Seiten des Eutektikums — befindet.

c) Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der Leitfähigkeit der Proben nach 6wöchigem Ausglühen bei 170° wurde zwischen den Temperaturen 25—170° zweimal ausgeführt: einmal beim Erhitzen und einmal beim Abkühlen. Aus den erhaltenen Werten wurde der spezifische Widerstand ($\rho \cdot 10^6$), der Temperaturkoeffizient ($\alpha \cdot 10^5$) und das spezifische Leitvermögen

$$k = \frac{1}{\rho} \cdot 10^{-4}$$

berechnet. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben und in Fig. 10 graphisch dargestellt. Aus den Diagrammen der Leitfähigkeit (c) des Temperaturkoeffizienten (d) und des Widerstandes (e) ist ersichtlich, daß das Eutektikum im System Zinn-Blei

unter den benachbarten Legierungen in bezug auf alle diese Eigenschaften eine ganz besondere Lage einnimmt, indem es ein relatives Maximum des elektrischen Widerstandes und ein relatives Minimum des Temperaturkoeffizienten und der Leitfähigkeit besitzt. Es ist hierbei hervorzuheben, daß diese besondere Lage des Eutektikums sowohl beim Erhitzen wie auch beim Abkühlen, und zwar auf sämtlichen

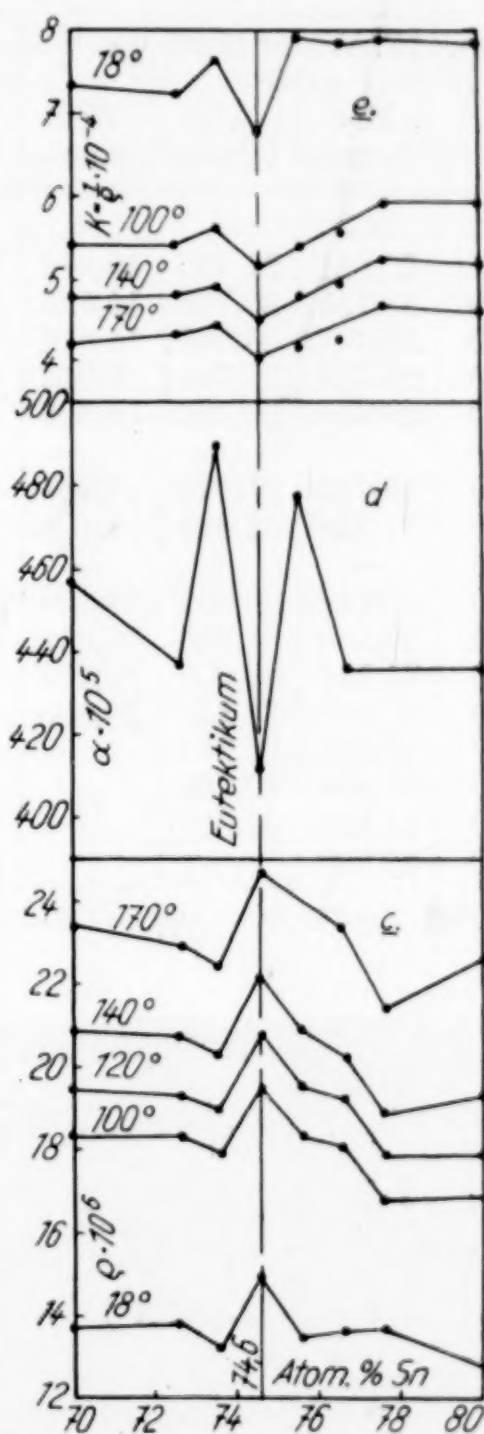


Fig. 10

Leitfähigkeits- und Widerstandsisothermen bis zum Schmelzpunkt des Eutektikums (181°) beibehalten wird.

Tabelle

Temp. in ° C	Pb		Sn		70 Atom-% Sn		72,6 Atom-% Sn		73,6 Atom-% Sn		74,6
	El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$		El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$		El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$		El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$		El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$		El.
	Er- hitzung	Ab- kühlg.	Er- hitzung	Ab- kühlg.	Er- hitzung	Ab- kühlg.	Er- hitzung	Ab- kühlg.	Er- hitzung	Ab- kühlg.	Er- hitzung
18	—	—	—	—	13,614	—	13,787	—	13,067	—	14,8
25	20,881	21,435	10,812	10,784	—	—	—	—	—	—	—
100	27,151	27,777	14,128	14,270	18,332	18,602	18,383	18,455	17,904	17,904	19,5
120	28,311	29,080	15,470	15,884	19,478	20,085	19,388	19,460	19,035	19,035	20,8
130	29,027	29,743	16,245	16,462	20,210	20,893	20,035	20,179	19,663	19,726	21,3
140	29,798	30,739	16,895	17,076	20,960	21,702	20,753	20,896	20,229	20,355	22,1
145	—	—	—	—	21,365	22,376	21,112	21,328	20,605	20,857	22,6
150	30,735	31,670	17,401	17,617	21,635	22,847	21,328	21,543	20,794	21,108	22,8
160	29,910	32,443	18,194	18,484	22,578	23,387	21,543	22,620	21,547	21,925	23,4
165	—	—	—	—	23,117	23,454	22,692	22,835	—	—	—
170	30,845	30,960	18,820	28,590	23,522	—	22,979	—	22,427	—	24,6
180	30,680	31,950	18,917	19,531	—	—	—	—	—	—	—
190	31,184	33,050	19,278	19,855	—	—	—	—	—	—	—
200	31,950	34,150	20,000	—	—	—	—	—	—	—	—
220	33,990	36,350	—	—	—	—	—	—	—	—	—
250	37,290	40,760	—	—	—	—	—	—	—	—	—
280	41,860	43,954	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	45,993	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\alpha \cdot 10^5$	444,90		455,50		457,40		438,63		491,34		—

2. Eutektische Legierungen im System Blei-Antimon

1. Polymorphe Umwandlungen der Komponenten

Die polymorphen Umwandlungen von Blei sind bereits oben angegeben; die Umwandlungstemperatur von Antimon liegt nach COHEN und BOSCH¹⁾ bei etwa 101°, nach JÄNECKE²⁾ zwischen 124° und 137°.

2. Gegenseitige Löslichkeit in festem Zustande

Blei löst nach Angaben von DEAN, ZICKRICK und NIX³⁾ bis zu 2,5 Gewichts-% Sb bei der Temperatur des Eutektikums 247° auf. Mit fallender Temperatur nimmt die Löslichkeit bis zu 0,5 Gewichts-%

¹⁾ COHEN, BOSCH, Z. phys. Chem. **89** (1915), 757.

²⁾ JÄNECKE, Z. phys. Chem. **90** (1915), 337.

³⁾ DEAN, ZICKRICK, NIX, Trans. Amer. Inst. Min. u. Metal. Eng. **73** (1926), 505.

Antimon bei 100° ab. Antimon löst nach STEAD¹⁾ etwa 0,2 Gew.-% Blei auf.

4

74,6 Atom-% Sn		75,6 Atom-% Sn		76,6 Atom-% Sn		77,6 Atom-% Sn		80 Atom-% Sn	
El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$		El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$		El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$		El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$		El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$	
Er- hitzung	Ab- kühlg.	Er- hitzung	Ab- kühlg.	Er- hitzung	Ab- kühlg.	Er- hitzung	Ab- kühlg.	Er- hitzung	Ab- kühlg.
14,859	—	13,498	—	13,616	—	12,635	—	12,728	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19,525	19,669	18,370	19,089	18,129	18,129	16,820	16,820	16,948	—
20,817	20,889	19,568	20,766	19,200	19,735	17,847	18,163	17,932	—
21,391	21,673	20,207	21,564	19,735	20,500	18,242	18,715	18,917	—
22,181	22,396	20,926	22,204	20,348	21,265	18,952	19,584	19,339	—
22,612	23,114	21,485	22,603	20,845	21,954	—	—	—	—
22,898	23,544	21,884	22,843	21,189	22,260	19,821	20,453	20,394	—
23,401	24,406	21,082	23,722	22,642	23,254	20,216	21,242	21,097	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24,621	—	24,120	—	23,407	—	21,400	—	21,800	—
411,30		478,10		435,90		435,60		436,10	

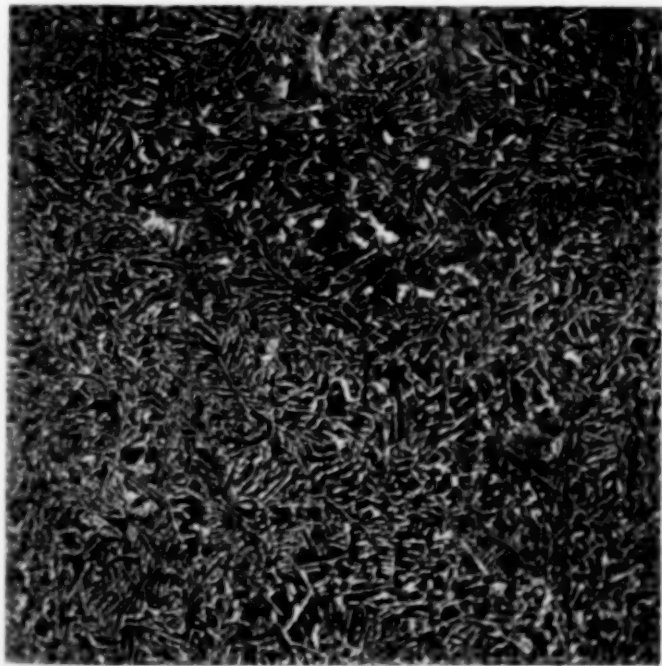


Fig. 11. 13,00 Gew.-% Sb, $\times 70$
Eutektikum (Pb + Sb),
langsam abgekühlt

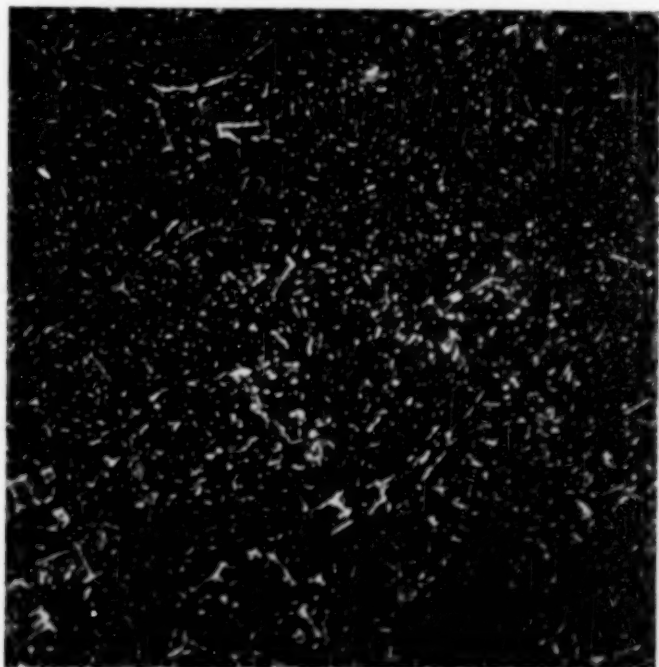


Fig. 12. 13,00 Gew.-% Sb, $\times 70$
Eutektikum (Pb + Sb),
geglüht 6 Wochen bei 230°

¹⁾ STEAD, Journ. Soc. Chem. Ind. 16 (1907), 200.

3. Eutektischer Punkt

Die Proben mit einem Gehalt von 10–20 Gewichts-% Antimon wurden nach dem allgemeinen Verfahren hergestellt. Sie differierten untereinander um 0,5 Gewichts-% Sb. Die Mikroanalyse ergab, wie auch aus der Photographie, Fig. 11, ersichtlich, daß die eutektische

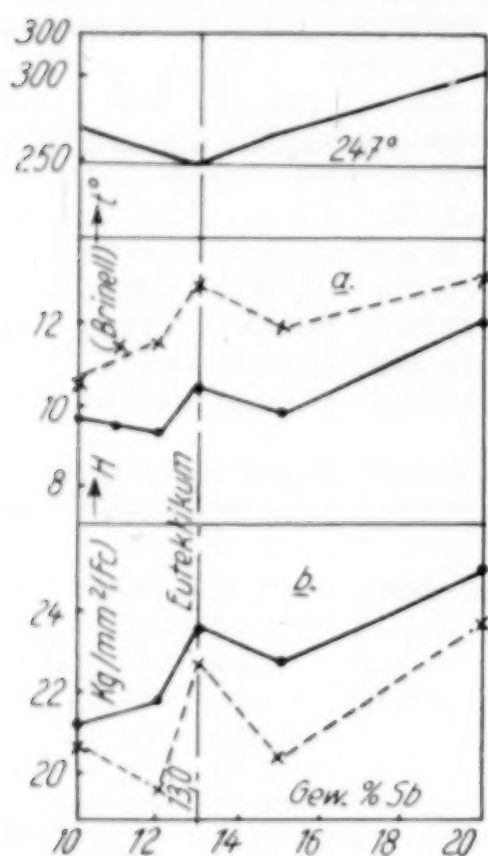


Fig. 13

Struktur der Probe mit 13 Gewichts-% Sb entspricht, wodurch die Angaben von GONTERMANN¹⁾ bestätigt werden. Nach 6wöchigem Ausglühen bei $230^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{C}$ zeigte die Mikroanalyse, wie aus Photographie, Fig. 12, ersichtlich, daß keine Anzeichen von Koaleszenz zu sehen waren, und daß eher eine gewisse größere Zersplitterung der Strukturkomponenten wahrnehmbar ist.

4. Physikalisch-mechanische Eigenschaften

a) Härte

Die Härte in Brinell wurde zweimal, und zwar vor dem Ausglühen und nach 6wöchigem Glühen bei $230 \pm 5^{\circ} \text{C}$

gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 5 angeführt und in Fig. 13 (a) graphisch dargestellt. Wie aus dieser Figur ersichtlich, nimmt zwar der absolute Wert der Härte nach dem Glühen ab, das relative, dem Eutektikum entsprechende Härtemaximum bleibt jedoch erhalten.

Tabelle 5

Zusammensetzung in Atom-%		Härte in Brinell (H)		Anmerkung
Blei	Antimon	vor dem Glühen	nach 6 wöch. Glühen	
90	10	10,55	9,71	$p = 50 \text{ kg}$ $d = 10 \text{ mm}$ Eutektikum
89	11	11,42	9,48	
88	12	11,54	9,34	
87	13	12,86	10,42	
85	15	11,88	9,84	
80	20	13,11	12,06	

b) Fließdruck

Der Fließdruck wurde zweimal gemessen, vor und nach sechswöchigem Glühen bei $230 \pm 5^{\circ}$. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 6

¹⁾ GONTERMANN, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 419.

eingetragen und graphisch in Fig. 13 (b) dargestellt, aus der hervorgeht, daß die Blei-Antimonlegierung einen weit höheren Fließdruck besitzt als die benachbarten, nach den beiden Seiten des Eutektikums liegenden Legierungen.

Tabelle 6

Zusammensetzung in Atom-%		Fließdruck (<i>F</i> c) kg/mm ²		Anmerkung
Blei	Antimon	vor dem Glühen	nach 6 wöch. Glühen	
90	10	20,76	21,16	<i>t</i> = 15°
88	12	19,67	21,71	<i>d</i> = 4,90 mm
87	13	22,74	23,51	<i>D</i> = 15,25 mm
85	15	20,40	22,71	
80	20	23,68	24,96	

Es ist hervorzuheben, daß der Fließdruck nach dem Glühen nicht kleiner, sondern sogar größer geworden ist, wobei das deutlich ausgesprochene relative Maximum für die Legierung mit der eutektischen Struktur erhalten blieb.

c) Elektrische Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wurde dreimal im Intervalle 25—100° gemessen: vor dem Glühen, nach 2wöchigem und nach 6wöchigem Glühen bei 230 ± 5°. Aus den erhaltenen Daten wurde der spezifische Widerstand ($\varrho \cdot 10^6$), die spezifische Leitfähigkeit $k = \frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$ und der Temperaturkoeffizient ($\alpha \cdot 10^5$) berechnet. Die Resultate sind in Tabelle 7 wiedergegeben und in Fig. 14 graphisch dargestellt.

Tabelle 7

Zusammen- setzung in Atom-%		Vor dem Glühen		Nach 2 wöch. Glühen		Nach 6 wöch. Glühen		Nach 6- wöch. Glüh.	An- mer- kung
Blei	Antimon	25°	100°	25°	100°	25°	100°		
90	10	28,102	34,906	27,527	34,378	27,492	34,380	364,5	
89	11	28,738	35,553	27,692	34,554	27,546	34,432	363,6	
88	12	29,257	36,114	28,067	35,112	28,009	34,940	359,6	
87	13	29,925	37,113	28,874	35,780	28,595	35,458	347,8	Eutek- tikum
85	15	29,204	36,373	28,291	35,337	28,388	35,417	359,8	
84	16	29,652	36,613	28,847	35,865	28,713	35,733	354,9	
80	20	32,508	39,786	29,667	36,777	29,973	37,270	353,3	

Aus dem Widerstandsdiagramm (c) ist ersichtlich, daß die Legierung mit der eutektischen Struktur sowohl vor wie nach dem

Glühen ein relatives Widerstandsmaximum besitzt. Es ist hervorzuheben, daß die Widerstandsisoothermen nach 2wöchigem und nach 6wöchigem Ausglühen fast vollständig zusammenfallen, was darauf hindeutet, daß zur Erzielung des Gleichgewichtszustandes bei den

Blei-Antimonlegierungen ein 2wöchiges Glühen bei 230° vollkommen ausreicht. Der absolute Betrag des Widerstandes wird zwar nach dem Glühen etwas kleiner, das relative Maximum der Legierung von der eutektischen Struktur bleibt aber auch im Gleichgewichtszustand erhalten.

Auf den Diagrammen des Temperaturkoeffizienten (d) und der Leitfähigkeit (e) sind der Deutlichkeit halber nur die Werte für die 6 Wochen geglühten Legierungen angeführt, weil sie für die Erörterung der Frage nach den Eigenschaften der eutektischen Gemische im Gleichgewichtszustand am wichtigsten sind. Aus diesen Diagrammen ist zu ersehen, daß die eutektische Legierung in bezug auf den Temperaturkoeffizienten und die Leitfähigkeit eine ganz besondere Lage einnimmt, indem sie auf den Diagrammen ein relatives Minimum beim Gleichgewichtszustand aufweist.

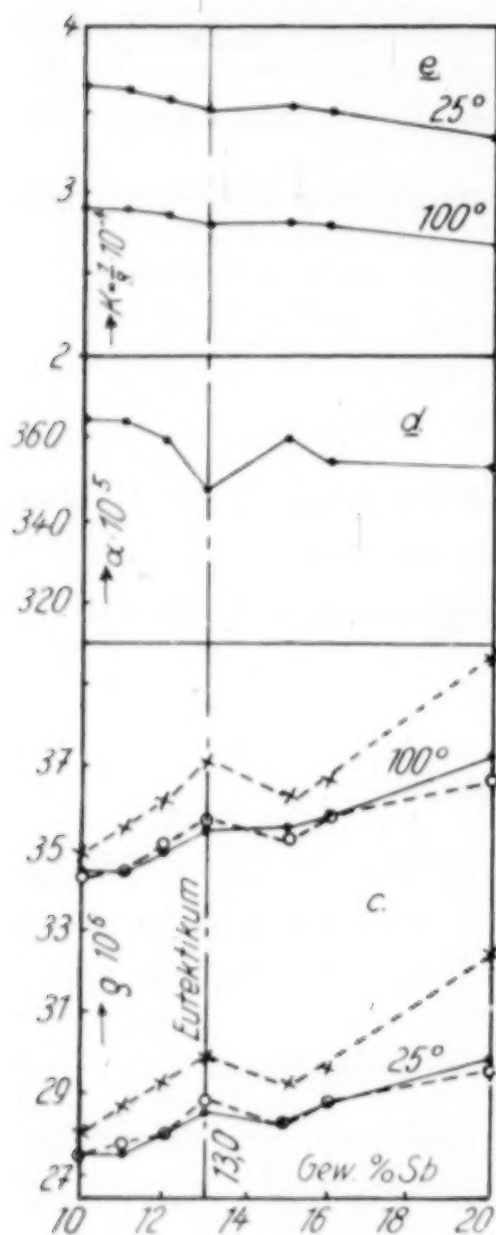


Fig. 14

3. Eutektische Gemische im System Zinn-Zink

1. Polymorphe Umwandlungen der Komponenten

Die polymorphen Umwandlungen des Zinns sind bereits oben angeführt; die Angaben der verschiedenen Autoren über die Umwandlungen des Zinks sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Die Angaben über die Umwandlungstemperatur des Zinks weichen, wie aus obiger Tabelle ersichtlich, sehr voneinander ab. Es erschien mir daher zweckmäßig, die Umwandlungen des reinen Zinks (Marke Kahlbaum) von neuem zu bestimmen, und zwar durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Proben, die 6 Wochen

Tabelle 8

Komponente	Autor	Umwandlungs- temperatur in °C
Zink	LE CHATELIER ¹⁾	340—350
	MÖNKEMEYER ²⁾	321
	BENEDICKS ³⁾	320—330, 170
	WERNER ⁴⁾	304
	LASCHTSCHENKO ⁵⁾	340—350
	BENEDICKS u. ARPI ⁶⁾	Nicht ermittelt
	BINGHAM ⁷⁾	300—340, 180—210
	SALDAU ⁸⁾	350—360

bei 180° geglüht waren. Die Resultate sind in Tabelle 11 wiedergegeben und in Fig. 15 graphisch dargestellt. Aus der Figur ist deutlich ersichtlich, daß die Kurve der Änderung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur zwei Knicke bei 200—210° und 340° aufweist, also genau entsprechend den Beobachtungen von BINGHAM.

2. Löslichkeit des Zinks im Zinn im festen Zustande

Proben mit einem Gehalt von 0,5, 1,0 und 3,0 Atom-% Zink wurden nach 6wöchigem Glühen bei 185° mikroanalytisch untersucht, und es ergab sich (vgl. Photographien, Figg. 16 und 17), daß die Löslichkeitsgrenze des Zinks im Zinn zwischen 1,0 und 3,0 Atom-% Zink verläuft. Man kann also in erster Annäherung als Löslichkeitsgrenze 2,0 Atom-% Zn annehmen.

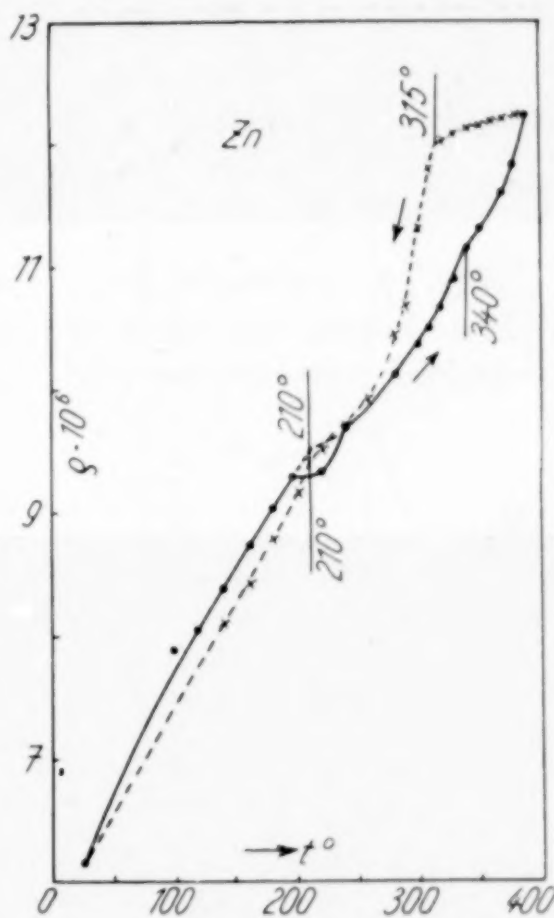


Fig. 15

¹⁾ LE CHATELIER, Compt. rend. **111** (1890), 414, 454.

²⁾ MÖNKEMEYER, Z. anorg. Chem. **43** (1905), 182.

³⁾ BENEDICKS, Metallurgie **6** (1910), 513.

⁴⁾ WERNER, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 228.

⁵⁾ LASCHTSCHENKO, Journ. Russ. Chem. Ges. **45** (1913), 553.

⁶⁾ BENEDICKS, ARPI, Z. anorg. Chem. **88** (1914), 237.

⁷⁾ BINGHAM, Journ. Inst. of Met. **24** (1920), 333.

⁸⁾ SALDAU, Journ. Inst. of Met. **30** (1923), 358; Z. anorg. u. allg. Chem. **141** (1925), 325.

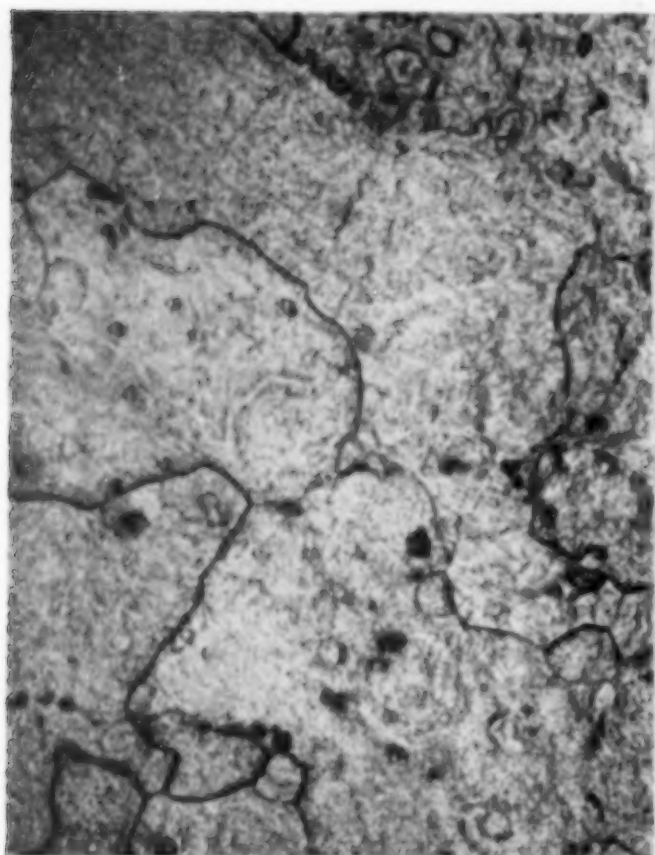


Fig. 16. 1,00 At.-% Zn. $\times 70$
Feste Lösung von Zn in Sn,
geglüht 6 Wochen bei 185°

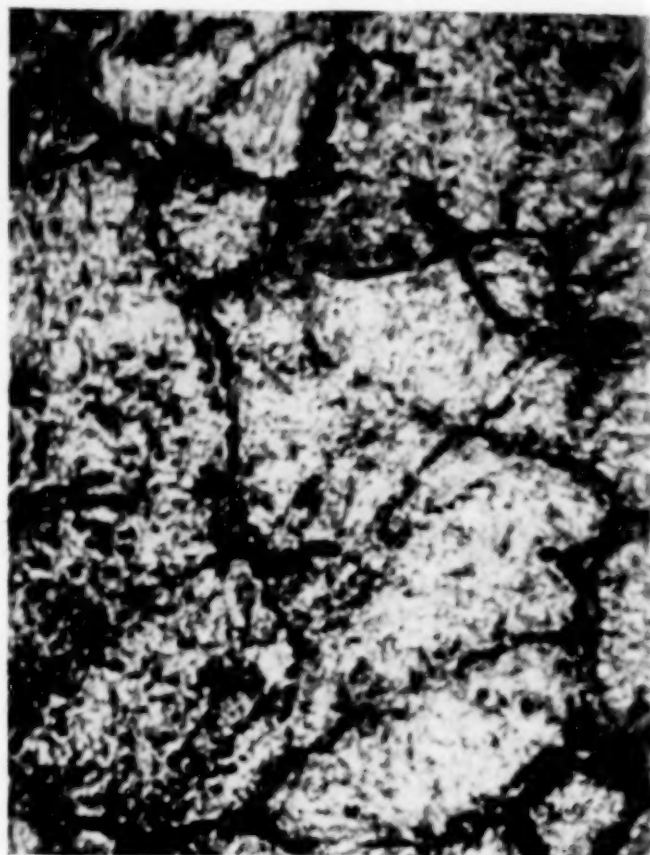


Fig. 17. 3,00 At.-% Zn. $\times 70$
Heterogenes Gemisch (Zn + Sn),
geglüht 6 Wochen bei 185°

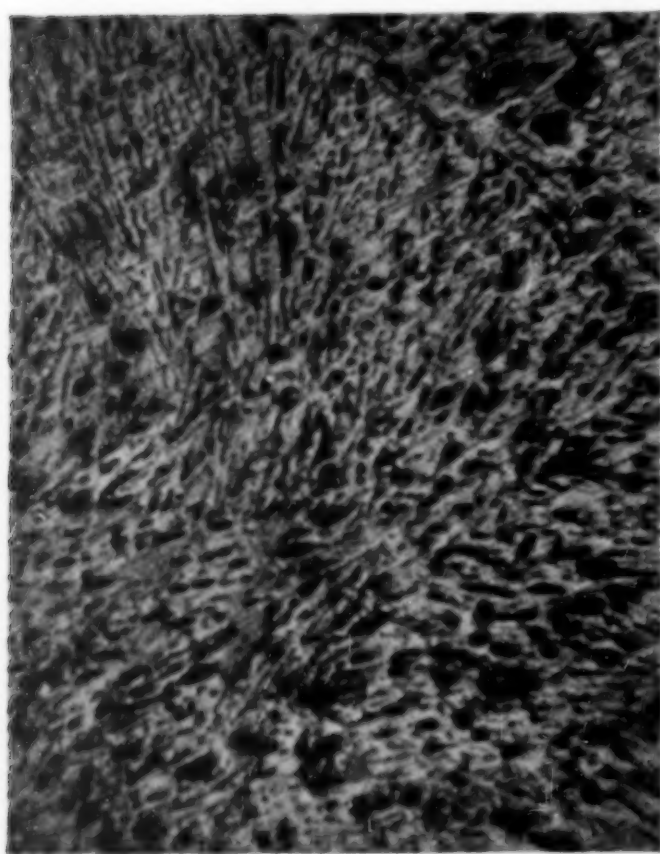


Fig. 18. 85,5 At.-% Sn.
Eutektikum (Sn + Zn),
langsam abgekühlt

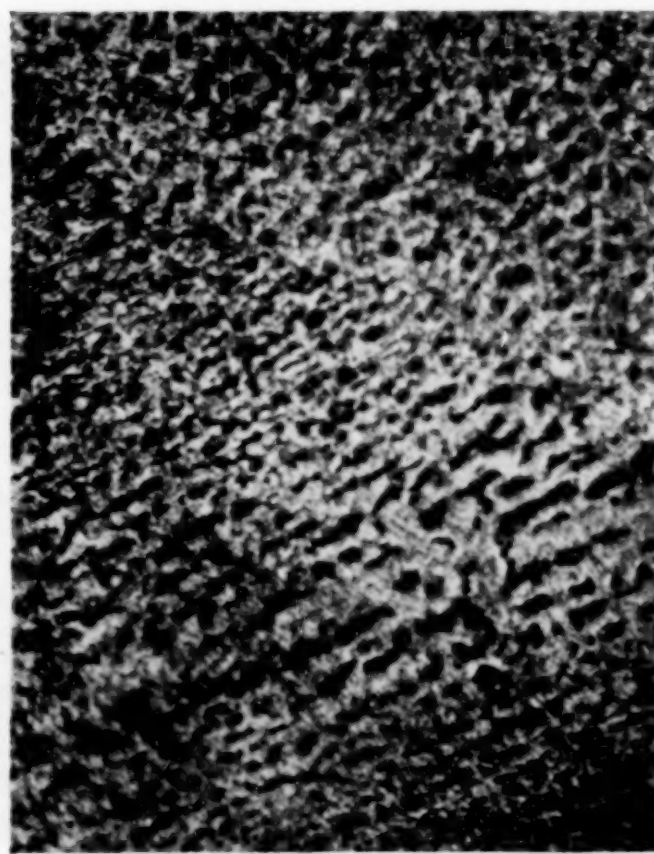


Fig. 19. 85,5 At.-% Sn. $\times 70$
Eutektikum (Sn + Zn),
geglüht 6 Wochen bei 185°

3. Eutektischer Punkt

Proben mit einem Gehalt von 80—90 Atom-% Zinn, die sich um 0,5 Atom-% Sn voneinander unterschieden, wurden nach langsamer Abkühlung (zusammen mit dem Ofen) mikrographisch untersucht, wobei sich ergab (vgl. Photographie, Fig. 18), daß die eutektische Struktur dem Muster mit 85,5 Atom-% Zinn entspricht, was also die Angaben von GREEN vollauf bestätigt. Die Mikroanalyse der Proben nach 6wöchigem Glühen zeigte, wie aus der Photographie (Fig. 19) ersichtlich, daß keine merkliche Koaleszenz während des Glühens stattgefunden hat.

4. Physikalisch-mechanische Eigenschaften

a) Härte

Die Härte in Brinell wurde dreimal gemessen: nach langsamer Abkühlung (zusammen mit dem Ofen), nach 2wöchigem und nach 6wöchigem Glühen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 9 angeführt und in Fig. 20 (a) graphisch dargestellt. Aus der Figur ist ersichtlich, daß, obwohl der absolute Wert der Härte nach längerem Ausglühen abnimmt, das relative Härtemaximum, das der eutektischen Struktur der Zinn-Zinklegierungen entspricht, jedoch erhalten bleibt. Es ist noch hervorzuheben, daß die Schärfe dieses Maximums von der Erhitzungsdauer nicht beeinflußt wird.

Tabelle 9

Zusammensetzung in Atom-%		Härte in Brinell (H)			Anmerkung
Zinn	Zink	nach langsamem Abkühlen	nach 2 wöch. Glühen	nach 6 wöch. Glühen	
80	20	13,38	13,11	10,18	$P = 50 \text{ kg}$ $D = 10 \text{ mm}^2$
83	17	13,11	12,89	10,27	
84	16	13,00	12,89	—	
85,5	14,5	14,61	14,54	12,44	Eutektikum
86,5	13,5	12,54	12,99	10,87	
88	12	12,20	12,89	10,27	
90	10	12,20	12,74	9,74	

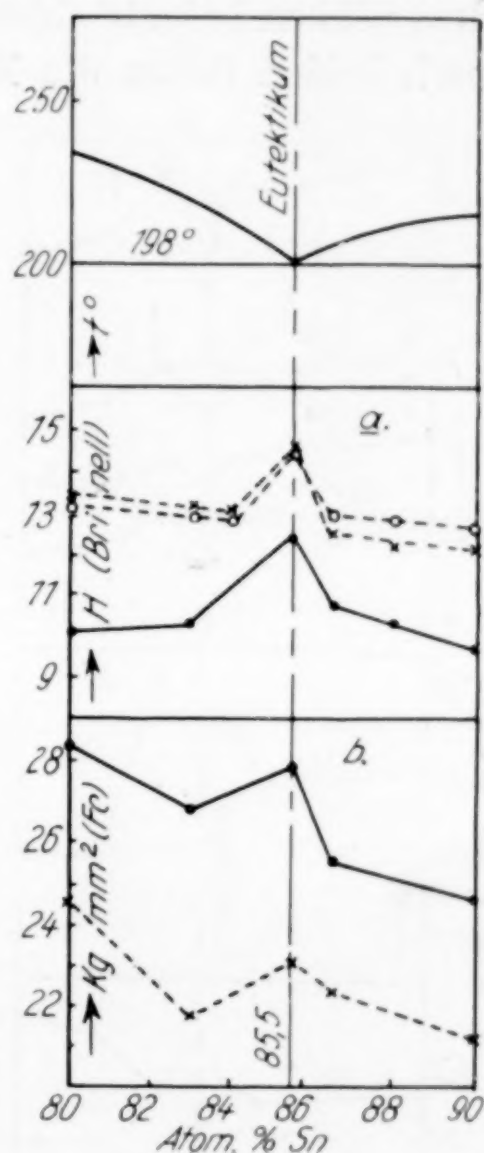


Fig. 20

b) Fließdruck

Der Fließdruck wurde zweimal — vor und nach 6wöchigem Ausglühen der Proben — gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 10 wiedergegeben und in Fig. 20 (b) graphisch dargestellt; sie zeigt, daß der Fließdruck der eutektischen Legierung sowohl vor wie nach dem Glühen bedeutend höher ist als der Fließdruck der benachbarten nach beiden Seiten des Eutektikums liegenden Legierungen.

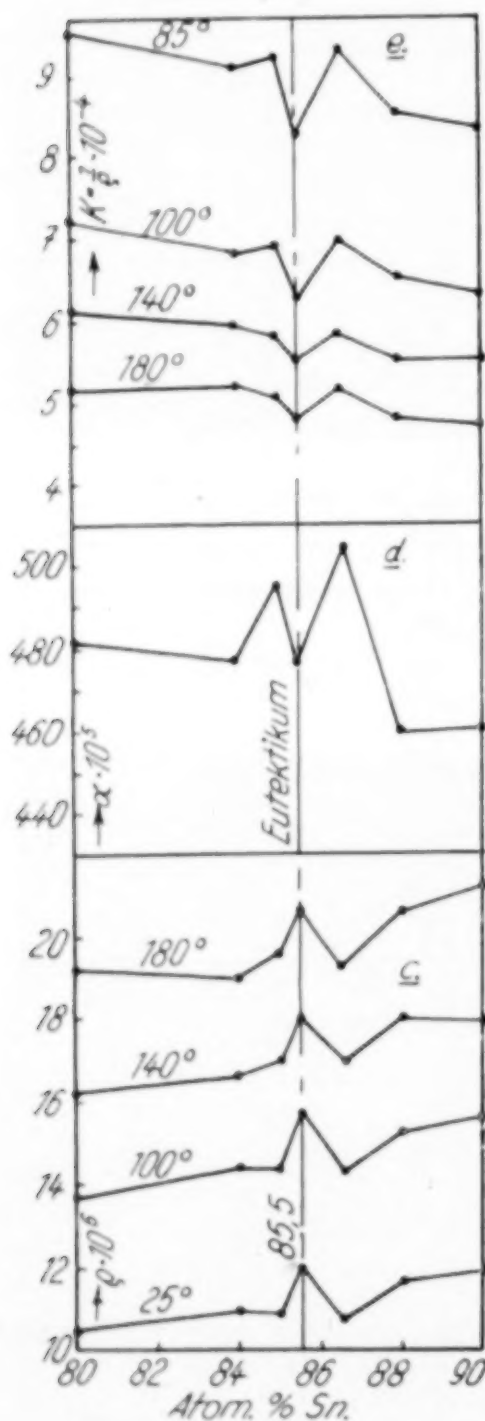


Fig. 21

der Leitfähigkeit (e) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung geht hervor, daß das Eutektikum in dem betreffenden Systeme in bezug auf alle diese Eigenschaften eine besondere Lage im Vergleich zu den benachbarten Legierungen einnimmt, indem es ein relatives Widerstandsmaximum und ein relatives Minimum für den

Tabelle 10

Zusammensetzung in Atom-%		Fließdruck (Fc) kg/mm ²		Anmerkung
Zinn	Zink	vor dem Glühen	nach 6 wöch. Glühen	
80	20	24,60	28,31	t = 15° d = 4,90 mm D = 15,25 mm Eutektikum
83	17	21,68	26,73	
85,5	14,5	23,08	27,83	
86,5	13,5	22,35	25,57	
90	10	21,19	24,60	

c) Elektrische Leitfähigkeit

Nachdem die Proben 6 Wochen lang bei $185 \pm 5^\circ$ geglüht waren, wurde deren elektrische Leitfähigkeit im Temperaturintervalle 25° bis 180° zweimal — einmal beim Erhitzen und das zweitemal beim Abkühlen — gemessen.

Aus den erhaltenen Zahlen wurden der spezifische Widerstand ($\rho \cdot 10^6$), der Temperaturkoeffizient ($\alpha \cdot 10^6$) und die spezifische Leitfähigkeit ($k = \frac{1}{\rho} \cdot 10^4$) berechnet. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 11 angeführt und in Fig. 21 graphisch dargestellt. Aus den Diagrammen der Änderung des elektrischen Widerstandes (c), des Temperaturkoeffizienten (d) und

Tabelle 11

Temperatur in °C	Zn		Sn		80 Atom-% Sn		84 Atom-% Sn		85 Atom-% Sn		85,5 Atom-% Sn		86,5 Atom-% Sn		88 Atom-% Sn		90 Atom-% Sn	
	El. Widerstd. $\varrho \cdot 10^6$ Er- hitzg. kühlbg.	Ab- hitzg. kühlbg.	El. Widerstd. $\varrho \cdot 10^3$ Er- hitzg. kühlbg.	Ab- hitzg. kühlbg.	El. Widerstd. $\varrho \cdot 10^3$ Er- hitzg. kühlbg.	Ab- hitzg. kühlbg.	El. Widerstd. $\varrho \cdot 10^3$ Er- hitzg. kühlbg.	Ab- hitzg. kühlbg.	El. Widerstd. $\varrho \cdot 10^3$ Er- hitzg. kühlbg.	Ab- hitzg. kühlbg.	El. Widerstd. $\varrho \cdot 10^5$ Er- hitzg. kühlbg.	Ab- hitzg. kühlbg.	El. Widerstd. $\varrho \cdot 10^6$ Er- hitzg. kühlbg.	Ab- hitzg. kühlbg.	El. Widerstd. $\varrho \cdot 10^6$ Er- hitzg. kühlbg.	Ab- hitzg. kühlbg.	El. Widerstd. $\varrho \cdot 10^6$ Er- hitzg. kühlbg.	Ab- hitzg. kühlbg.
25	6,118	—	10,812	10,784	10,473	—	10,990	—	10,835	—	12,018	—	10,716	—	11,743	—	11,998	—
100	7,873	—	14,128	14,270	13,858	13,340	14,509	14,610	14,422	14,917	15,857	15,921	15,322	14,322	15,370	15,345	15,726	15,996
120	8,033	—	15,470	15,884	14,927	14,821	15,642	15,563	15,893	15,893	16,552	17,058	15,523	15,523	16,722	16,329	16,748	16,816
130	—	—	16,245	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
140	8,375	8,086	16,895	17,076	16,303	15,986	16,674	16,635	17,097	17,097	18,069	18,321	17,002	17,002	18,050	17,509	17,974	18,183
150	—	—	17,401	17,617	17,044	16,938	17,190	17,190	17,728	17,728	18,637	19,080	17,764	17,464	18,690	18,296	18,730	19,072
160	8,716	8,401	18,194	18,484	17,785	17,785	17,746	17,746	18,360	18,360	19,206	19,774	17,972	18,156	19,329	19,083	19,550	19,755
170	—	—	18,628	18,990	18,526	18,526	18,381	18,501	18,991	18,991	19,774	20,280	18,526	18,850	19,969	19,870	20,371	20,507
180	9,031	8,768	18,917	19,531	19,270	—	19,057	—	19,622	—	20,659	—	19,219	—	20,657	—	21,191	—
190	—	—	19,278	19,855	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	9,293	9,188	20,000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
220	9,293	9,503	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	9,687	9,713	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
260	9,897	9,923	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
280	10,133	10,448	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	10,370	11,289	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
310	10,501	11,814	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
320	10,659	12,024	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
330	10,895	12,073	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
340	11,131	12,129	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
350	11,289	12,155	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
360	11,446	12,181	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
370	11,604	12,207	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
380	11,812	12,234	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
390	12,234	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\alpha \cdot 10^5$	422,92	—	455,50	—	482,80	—	477,90	—	496,50	—	477,90	—	505,36	—	459	—	461,90	—

Temperaturkoeffizienten und für die spezifische Leitfähigkeit besitzt. Diese Lage bleibt erhalten sowohl beim Erhitzen wie beim nachherigen Abkühlen, und zwar auf sämtlichen Leitfähigkeits- und Widerstandsisothermen bis zum Schmelzpunkte des Eutektikums (196°).

II. Eigenschaften der Eutektika in Systemen, bei denen intermetallische chemische Verbindungen vorhanden sind

I. Eutektische Legierungen im System Gold-Zink aus Gold und dem Monoaurid des Zinks (Au-AuZn)

1. Polymorphe Umwandlungen der das Eutektikum bildenden Phasen und die Grenzen der gegenseitigen Löslichkeit im festen Zustande

Polymorphe Umwandlungen finden nur bei der von der Seite des Goldes sich bildenden Phase variabler Zusammensetzung statt; sie wurden vom Autor bei der Untersuchung des Gleichgewichts im Systeme Gold-Zink ausführlich behandelt¹⁾: eine Umwandlung erfolgt bei 404° , eine zweite bei 150° . Dort wurden auch die Löslichkeitsgrenzen der Phasen in festem Zustand festgestellt: Von der Seite des Goldes liegt die Grenze der festen Lösung bei 32,47 Atom-% Zn, und von der Seite des Monoaurids des Zinks bei etwa 38,0 Atom-% Zn.

2. Eutektischer Punkt

Zur Bestimmung des eutektischen Punktes wurden Legierungen mit 32–38 Atom-% Zn in der Weise hergestellt, daß die dem Eutektikum benachbarten Proben um 0,5 Atom-% Zn differierten. Sodann wurde mit Hilfe der Mikroanalyse ein Muster gefunden, das genau der eutektischen Struktur entsprach und dessen Zusammensetzung chemisch bestimmt wurde. Es wurde auf diese Weise festgestellt, daß die eutektische Struktur (vgl. Photographie, Fig. 22), einer Legierung mit 34,05 Atom-% Zn entspricht, was etwas von den Angaben von VOGEL²⁾ abweicht, der diesen Punkt nach der graphischen Methode von TAMMANN bei 32,9 Atom-% Zn fand. Die Proben wurden sodann 12 Tage lang bei $350 \pm 5^{\circ}$ geglüht und nachher langsam abgekühlt.

Die Mikroanalyse nach dem Glühen ergab, wie es auf der Photographie, Fig. 23, zu sehen ist, daß hierbei nicht nur Koaleszenz der das Eutektikum bildenden Phase stattgefunden hat,

¹⁾ P. SALDAU, Journ. Inst. of Met. **30** (1923), 351; Z. anorg. u. allg. Chem. **141** (1925), 325.

²⁾ VOGEL, Z. anorg. Chem. **48** (1906), 319.

sondern eine erhebliche Zersplitterung dieser Phase in winzige Partikelchen. Mit anderen Worten: anstatt einer Verringerung der



Fig. 22. 34,05 At.-% Zn. $\times 70$
Eutektikum (Au + Zn),
langsam abgekühlt

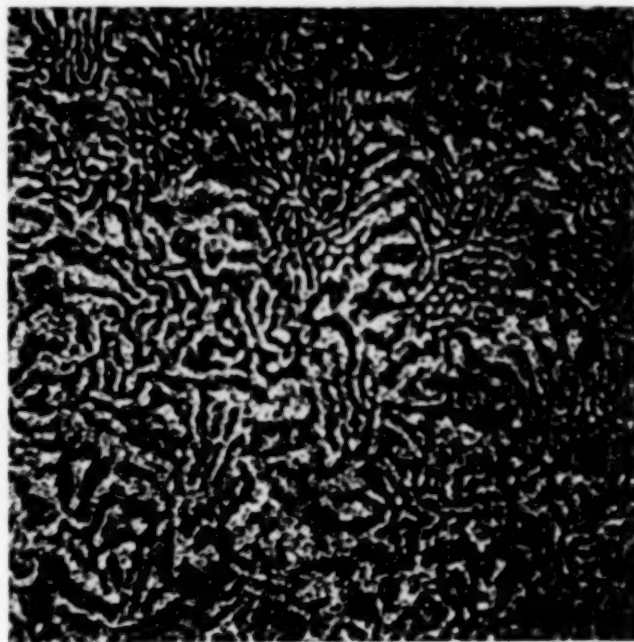


Fig. 23. 34,05 At.-% Zn. $\times 70$
Eutektikum (Au + Zn),
geglüht 12 Tage bei 350°

Dispersität, ist hier eine Erhöhung des Dispersitätsgrades der eutektischen Legierung eingetreten.

3. Physikalisch-mechanische Eigenschaften

a) Härte

Die Härte in Brinell wurde vor und nach dem Ausglühen während 12 Tagen bei 350° gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 12 wiedergegeben und graphisch in Fig. 24 dargestellt, aus der zu ersehen ist, daß die Legierung von eutektischer Struktur ein deutlich ausgesprochenes Härtemaximum auch nach längerem (12 Tage) Glühen besitzt.

Selbst wenn man zugibt, daß bei hinreichender Glühdauer die scharfe Spitze auf dem Härte-diagramm, die der eutektischen Legierung entspricht, verschwinden wird, so wird das Eutektikum auch dann eine besondere Lage und zwar als Schnittpunkt zweier Geraden einnehmen, die die Härte der Legierungen nach beiden Seiten des Eutektikums charakterisieren.

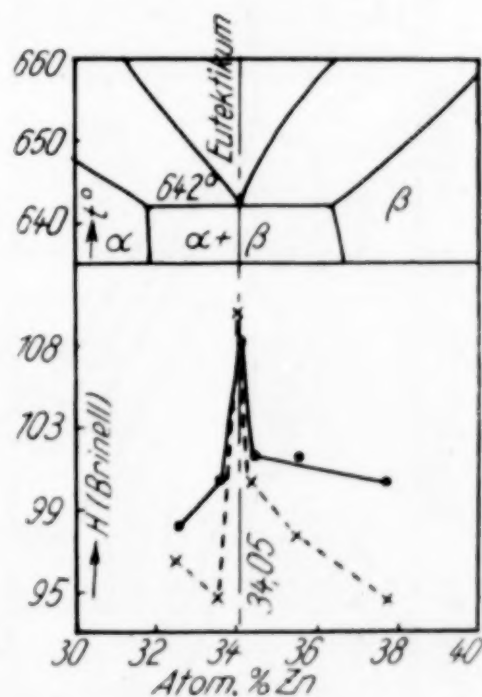


Fig. 24

Tabelle 12

Zusammensetzung in Atom-%		Härte in Brinell (H)		Anmerkung
Gold	Zink	vor dem Glühen	nach 12 täg. Glühen	
67,53	32,47	96,52	98,45	P = 50 kg D = 10 mm Eutektikum
66,48	33,52	94,55	100,40	
65,95	34,05	109,89	108,30	
65,70	34,30	100,38	101,60	
64,55	35,45	97,40	101,70	
62,32	37,68	94,55	100,40	

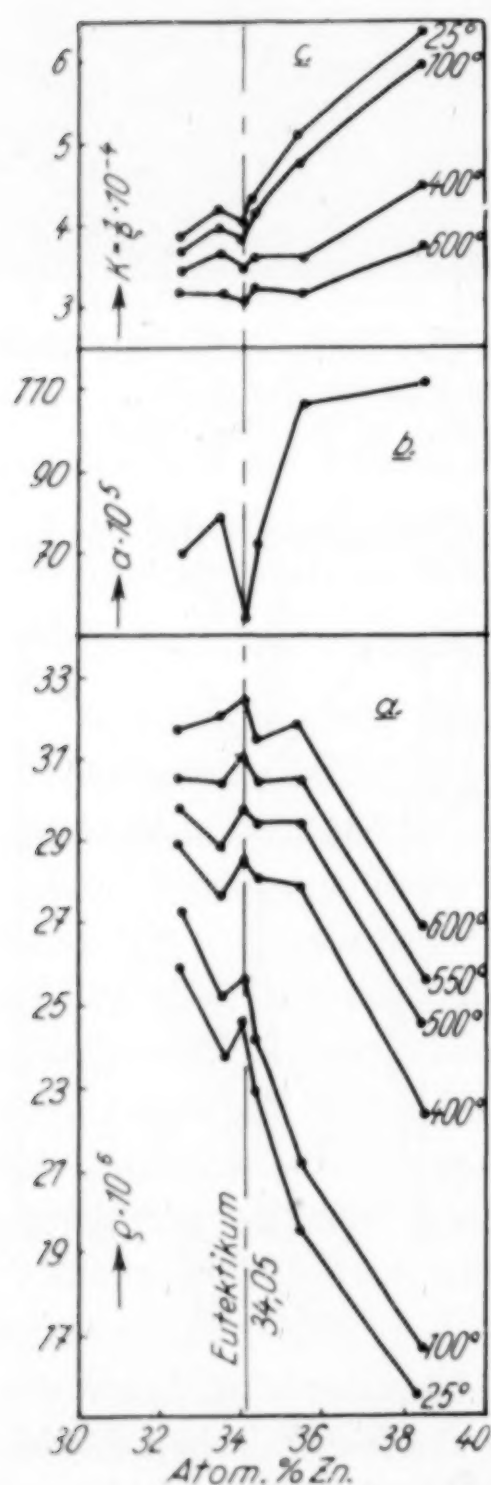


Fig. 25

Es ist hervorzuheben, daß die Härte nach dem Glühen fast bei sämtlichen Legierungen zugenommen hat, was auch aus der Mikrostruktur zu erwarten war, die auf eine Erhöhung des Dispersitätsgrades der betreffenden Legierungen hindeutet. Hieraus folgt, daß der Glühprozeß, der zum Gleichgewichtszustand der metallischen Gemische führt, nicht immer eine Verringerung der Härte zur Folge hat, insbesondere nicht bei Legierungen, die aus einem Gemische von Phasen bestehen, die gegenseitig begrenzte feste Lösungen aus den Komponenten des betreffenden Systems darstellen.

b) Elektrische Leitfähigkeit

Nachdem die Proben 12 Tage lang bei 350° ausgeglüht waren, wurde der Widerstand im Intervalle 25—625° zweimal gemessen: beim Erhitzen und beim Erkalten. Aus den erhaltenen Daten wurden der spezifische Widerstand ($\rho \cdot 10^6$), der Temperaturkoeffizient ($\alpha \cdot 10^5$) und die spezifische Leitfähigkeit

$$\left(k = \frac{1}{\rho} \cdot 10^{-4}\right)$$

berechnet. Die berechneten Werte sind in Tabelle 13 wiedergegeben und in Fig. 25 graphisch dargestellt.

Tabelle 13

Temperatur in °C	32,42 Atom-% Zn		33,52 Atom-% Zn		34,05 Atom-% Zn		34,30 Atom-% Zn		35,45 Atom-% Zn		38,41 Atom-% Zn	
	El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$	Erhitzung Abkühlg.	El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$	Erhitzung Abkühlg.	El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$	Erhitzung Abkühlg.	El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$	Erhitzung Abkühlg.	El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$	Erhitzung Abkühlg.	El. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$	Erhitzung Abkühlg.
25	25,978	—	23,790	24,726	—	22,996	—	19,507	—	15,518	—	—
100	27,316	28,740	25,184	25,783	27,020	24,198	25,470	21,017	24,368	16,775	17,231	17,231
125	28,883	29,030	25,580	27,085	27,151	25,567	26,500	21,900	24,990	17,231	17,784	17,784
150	29,075	29,220	25,871	27,218	25,500	26,010	24,340	22,373	24,368	17,654	19,052	19,052
175	27,492	28,403	25,964	25,764	25,764	25,518	23,996	22,087	25,080	18,207	19,475	19,475
200	25,093	26,390	23,143	24,575	26,100	24,045	24,490	22,753	25,650	18,564	19,930	19,930
225	25,381	26,724	23,463	25,170	26,623	24,490	25,028	23,656	26,078	19,052	20,420	20,420
250	25,670	27,110	23,783	25,632	27,218	25,028	25,518	24,700	26,553	19,507	20,808	20,808
275	25,958	27,684	24,424	25,896	27,812	25,470	26,010	25,276	27,028	18,865	21,198	21,198
300	26,436	28,260	25,066	26,360	28,473	25,910	26,500	25,650	27,503	20,255	21,720	21,720
325	26,920	28,880	25,706	26,888	29,000	26,500	27,284	26,125	27,980	20,742	22,108	22,108
350	27,732	29,555	26,283	27,481	29,463	27,040	27,970	26,648	28,453	21,165	22,476	22,476
375	28,260	30,180	26,924	28,077	29,860	27,580	28,511	27,313	28,928	21,750	22,760	22,760
400	28,883	30,230	27,566	28,605	29,860	28,070	28,760	27,980	29,023	22,370	23,410	23,410
425	28,931	30,275	27,886	28,605	30,060	28,070	28,953	28,120	29,260	22,790	23,766	23,766
450	29,170	30,466	28,207	28,935	30,389	28,463	29,200	28,500	29,545	23,375	24,123	24,123
475	29,410	30,706	28,527	29,265	30,720	28,953	29,542	28,880	29,925	23,960	24,579	24,579
500	29,750	30,950	28,847	29,728	31,056	29,443	29,983	29,450	30,400	24,514	25,066	25,066
525	30,130	31,186	29,360	30,390	31,511	29,890	30,425	29,973	30,875	25,034	25,554	25,554
550	30,520	31,474	30,386	31,050	31,776	30,333	30,920	30,448	31,350	25,652	26,074	26,074
575	30,994	31,714	31,350	31,776	32,238	30,820	31,357	31,160	31,825	26,205	26,660	26,660
600	31,714	32,099	32,053	32,053	32,766	31,407	31,800	31,920	32,395	26,920	27,310	27,310
625	32,578	—	32,694	33,230	—	32,040	—	33,013	—	27,895	—	—
$\alpha \cdot 10^5$	69,87	—	79,68	53,83	—	70,93	—	105,94	—	111,00	—	—

Die Diagramme des elektrischen Widerstandes (a), des Temperaturkoeffizienten (b) und der Leitfähigkeit (c) zeigen deutlich, daß die gegläute Legierung von der eutektischen Struktur in bezug auf sämtliche angeführten Eigenschaften eine besondere Stellung im Gold-Zinksystem einnimmt, indem sie ein relatives Widerstandsmaximum und ein relatives Minimum für den Temperaturkoeffizienten und die spezifische Leitfähigkeit besitzt. Diese Lage wird sowohl beim Erhitzen wie beim Abkühlen und zwar auf sämtlichen Widerstands- und Leitfähigkeitsisothermen bis zum Schmelzpunkt des Eutektikums (642°) erhalten.

2. Eutektische Gemische im System Gold-Cadmium aus Cadmium und der chemischen Verbindung AuCd_3

1. Polymorphe Umwandlungen der das Eutektikum bildenden Phasen und die Grenzen ihrer gegenseitigen Löslichkeit in festem Zustande

Ohne auf die spezielle Frage nach den polymorphen Umwandlungen, die beim Cadmium stattfinden können, einzugehen, hat der

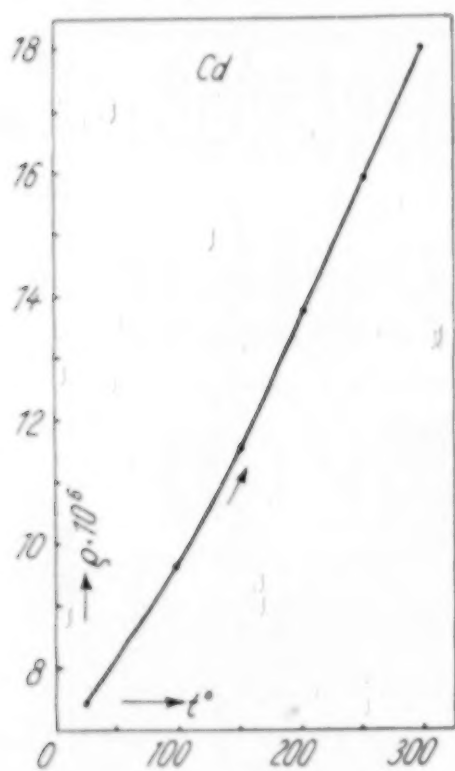


Fig. 26

Autor bei der Untersuchung des Gleichgewichtes im System Gold-Cadmium¹⁾ die Änderung des elektrischen Widerstandes des Cadmiums mit der Temperatur im Intervalle $25-300^{\circ}$ gemessen. Nach den erhaltenen Werten ist die Kurve der Änderung des Widerstandes des Cadmiums von der Firma Kahlbaum gezeichnet (Fig. 26). Auf dieser Kurve sind keine Knicke, die sonst polymorphe Umwandlungen kennzeichnen, vorhanden. Obwohl die Messungen in Intervallen von je 50° ausgeführt wurden, würde jedoch im Falle irgendwelcher Umwandlungen in festem Zustande der gleichmäßige Verlauf der Kurve gestört. Die Frage nach

den polymorphen Umwandlungen des Cadmiums bleibt also noch offen, da ja die Angaben der verschiedenen Autoren²⁾ untereinander

¹⁾ P. SALDAU, Journ. Russ. Chem. Ges. **46** (1914), 994; Int. Z. f. Metallographie **7** (1915), 3.

²⁾ COHEN, HELDERMANN, Z. phys. Chem. **89** (1915), 493; E. JÄNECKE, Z. phys. Chem. **90** (1915), 337.

nicht übereinstimmen. Was die Löslichkeitsgrenze in festem Zustande betrifft, so ergibt sich aus der erwähnten Untersuchung, daß von der Seite des Cadmiums eine feste Lösung mit 2 Atom-% Gold und von der Seite des AuCd_3 eine solche mit etwa 78 Atom-% Cadmium existiert.

2. Eutektischer Punkt

Zur Untersuchung der eutektischen Legierungen wurden Proben hergestellt, die sich ihrer Zusammensetzung nach um etwa 0,5 Atom-%



Fig. 27. 92,17 At.-% Cd. $\times 70$
Eutektikum (Au + Cd),
langsam abgekühlt

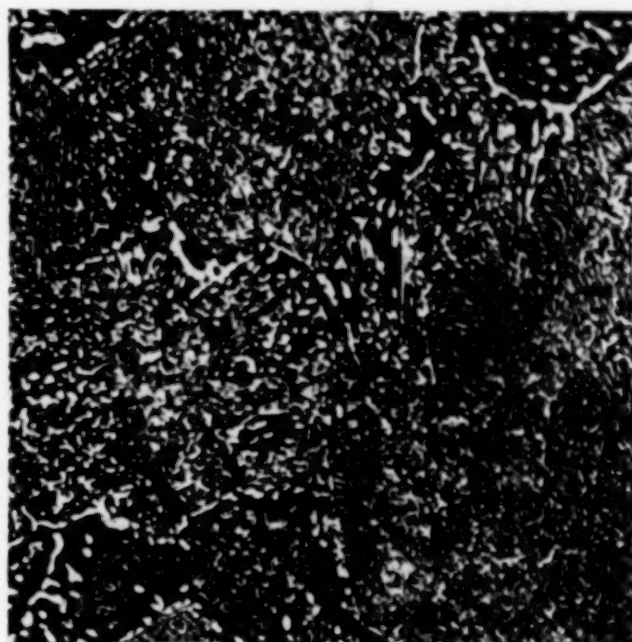


Fig. 28. 92,17 At.-% Cd. $\times 70$
Eutektikum (Au + Cd),
geglüht 10 Tage bei 250°

Cd voneinander unterschieden. Sodann wurde mit Hilfe der Mikroanalyse die Probe gefunden, die eine eutektische Struktur aufwies, und ihre Zusammensetzung chemisch bestimmt. Die Analyse ergab, daß die eutektische Struktur (vgl. Photographie Fig. 27) einer Legierung mit dem Gehalt 92,17 Atom-% Cd entspricht, was mit den Angaben von R. VOGEL¹⁾ nahezu übereinstimmt.

Die Struktur des Eutektikums nach dem Glühen zeigt Photographie Fig. 28, aus der hervorgeht, daß hierbei keine merkliche Koaleszenz der das Eutektikum bildenden Phasen stattgefunden hat.

3. Physikalisch-mechanische Eigenschaften

Auf die speziellen Eigenschaften eutektischer Legierungen im System Gold-Cadmium wurde bereits im Jahre 1914²⁾ bei der Unter-

¹⁾ R. VOGEL, Z. anorg. Chem. 48 (1906), 333.

²⁾ P. SALDAU, Journ. Russ. Chem. Ges. 46 (1914), 994; Int. Z. f. Metallographie 7 (1915), 3.

suchung der Gleichgewichte in diesem Systeme hingewiesen. In dieser Abhandlung sind auch die Werte für die verschiedenen physikalisch-mechanischen Eigenschaften angeführt. Hier sind die Resultate der Kürze halber nur graphisch auf den Diagrammen Figg. 29 und 30 dargestellt. Aus den Diagrammen der Härte (Fig. 29), des elektrischen Widerstandes (Fig. 30a), des Temperaturkoeffizientens (Fig. 30b) und des elektrischen Leitvermögens (Fig. 30c) geht deutlich hervor, daß

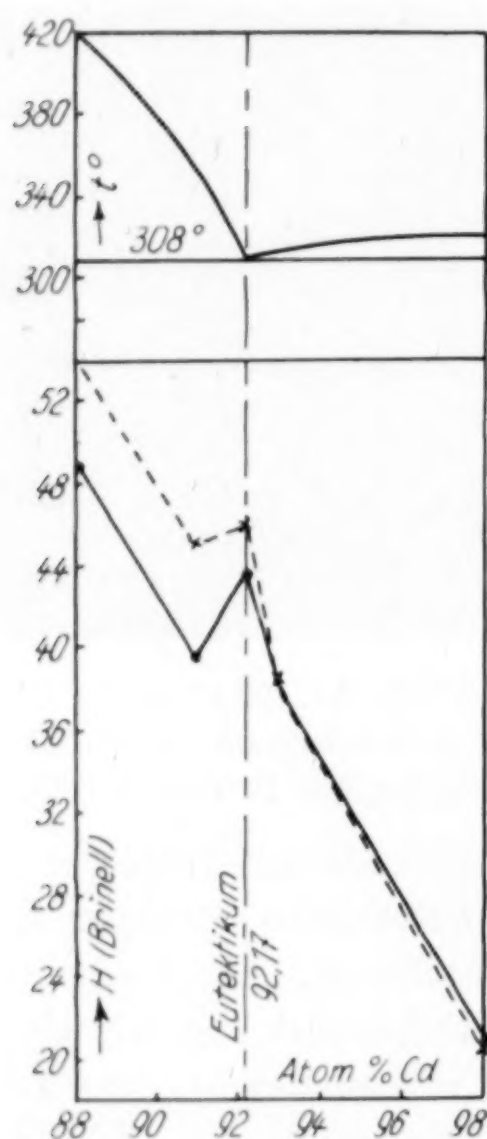


Fig. 29

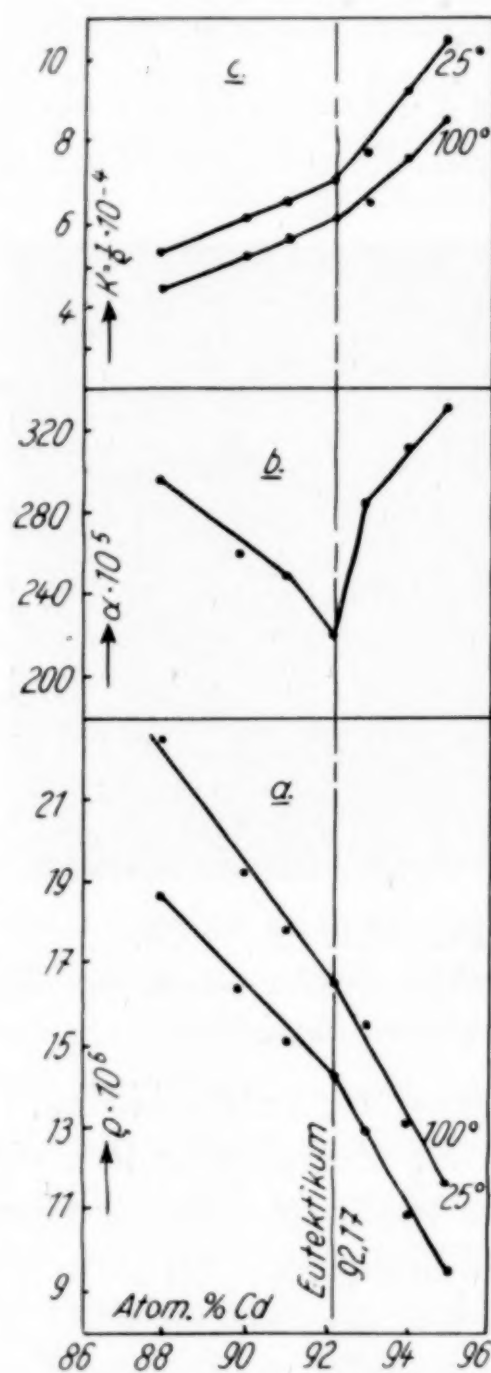


Fig. 30

die Legierung von eutektischer Struktur im System Gold-Cadmium in bezug auf sämtliche angeführten Eigenschaften eine ganz besondere Lage einnimmt, indem sie ein relatives Maximum für die Härte und ein relatives Minimum für den Temperaturkoeffizienten aufweist. Bezüglich des elektrischen Widerstandes und des Leitvermögens fällt die Lage des Eutektikums mit dem Schnittpunkte zweier Geraden zusammen, die die Eigenschaften der Legierungen auf beiden Seiten des Eutektikums charakterisieren.

III. Eigenschaften der Eutektoide

I. Eutektoide Legierungen im System Eisen-Kohlenstoff

1. Eutektoider Punkt

Bezüglich des Kohlenstoffgehaltes des eutektoiden Gemisches weichen die Literaturangaben etwas voneinander ab. Nach ROBERTS-AUSTEN¹⁾ beträgt er 0,85% C, nach CARPENTER und KEELING²⁾ 0,90% C und nach HEYN³⁾ 0,95% C. Dies hängt offenbar von der Summe der fremden Beimengungen ab.

Unter Benutzung von sehr reinem Material (0,28% Beimengungen), das in der Fabrik von Krupp speziell für metallo-



Fig. 31. 0,89 Gew.-% C. Eutektoider Stahl, geglüht

graphische Untersuchungen hergestellt wurde, hat der Autor gemeinsam mit P. GÖRENS⁴⁾ im Jahre 1914 bei der Bestimmung der Umwandlungslinien in Eisen und Stahl festgestellt, daß dem eutektoiden Punkt ein Gehalt von 0,89% C bei der Temperatur des eutektoiden Zerfalls, 705°, entspricht. Von der eutektoiden Struktur dieses Materials im geglühten Zustande gibt die Photographie, Fig. 31, Zeugnis ab.

¹⁾ ROBERTS-AUSTEN, Metallographist II (1899), 186.

²⁾ CARPENTER, KEELING, Journ. Iron and Steel Inst. 1 (1904), 224.

³⁾ HEYN, Verhandl. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbebl. 1904, 355.

⁴⁾ SALDAU u. GÖRENS, Stahl und Eisen, 1918, S. 15.

2. Physikalisch-mechanische Eigenschaften

Über die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Legierung von Eisen mit Kohle (mit geringen Beimengungen von P, S, Si, Mn u. a.) liegt in der Literatur ein ziemlich reiches Material vor, erhalten beim Studium der Eigenschaften des Eisens und Stahls, ohne jedoch speziell auf die Eigenschaften der Legierungen, die eine eutektoide Struktur besitzen, einzugehen. Indessen lassen diese Untersuchungen leicht erkennen, welche Eigenschaften die uns interessierende eutektoide Legierung besitzt.

So zeigen die Untersuchungen von J. ARNOLD¹⁾, daß geglühter eutektoider Stahl mit 0,89% C einen maximalen Widerstand gegen Zerreißen und Zusammendrücken und einen minimalen gegen Dehnung aufweist. Dies wird auch von ROBERTS-AUSTEN²⁾ bestätigt. Ferner haben G. CHARPY und L. GRENET³⁾ mit Hilfe der dilatometrischen Methode festgestellt, daß die Legierung mit 0,85% C, also sehr nahe der eutektoiden, die maximale Änderung des Molekularvolumens aufweist. Diese Beobachtung wird noch von OKNOW⁴⁾ bestätigt; er fand mit Hilfe der Abschreckmethode, daß der eutektoide Stahl eine maximale Vergrößerung des Volumens aufweist.

Die magnetischen Eigenschaften wurden zu verschiedenen Zeiten von Frau SKLODOWSKA-CURIE⁵⁾, C. BENEDICKS⁶⁾ und E. GÜMLICH⁷⁾ untersucht, und es hat sich dabei herausgestellt, daß sich der eutektoide Stahl auf dem Diagramm der magnetischen Eigenschaften von den benachbarten Sorten besonders auszeichnet, indem er dem Schnittpunkt zweier Geraden entspricht, die die magnetischen Eigenschaften nach beiden Seiten des Eutektoiden charakterisieren.

Die Härte wurde von A. WAHLBERG⁸⁾, C. BENEDICKS⁶⁾ und BOYNTON⁹⁾ gemessen. Diese Messungen ergaben, daß dem eutektoiden Stahl der Knickpunkt auf dem Härtediagramm entspricht.

¹⁾ J. ARNOLD, Journ. Iron and Steel Inst. 1896, I, 525.

²⁾ ROBERTS-AUSTEN, Proceedings (1899), 51.

³⁾ G. CHARPY u. L. GRENET, Compt. rend. 134 (1902), 599.

⁴⁾ M. OKNOW, Journ. Russ. Chem. Ges. 1912, I, 616; Ferrum 1913, 1.

⁵⁾ SKLODOWSKA-CURIE, Bull. Soc. d'Encourag. 1898, 36.

⁶⁾ C. BENEDICKS, Z. phys. Chem. 40 (1902), 545.

⁷⁾ E. GÜMLICH, Ferrum 1912, 33.

⁸⁾ A. WAHLBERG, Journ. Iron and Steel Inst. 1901, 267.

⁹⁾ BOYNTON, Journ. Iron and Steel Inst. 1906, II, 307.

a) Härte

Als Untersuchungsmaterial diente der oben erwähnte Stahl von KRUPP. Die Härte in Brinell wurde zweimal gemessen, vor und nach dem Glühen. Der Glühprozeß geschah unter einer Schutzschicht von $\frac{2}{3}$ BaCl₂ und $\frac{1}{3}$ KCl bei einer Temperatur bis zu 1050° eine Stunde lang; sodann wurde langsam während 13 Stunden abgekühlt.

Tabelle 14

Nr.	Zusammensetzung in Gewichts-%		Härte in Brinell	Nr.	Zusammensetzung in Gewichts-%		Härte in Brinell
	C	Summe der Beimengung.			C	Summe der Beimengung.	
1	0,11	0,224	74,76	7	0,81	0,260	146,09
2	0,17	0,182	80,43	8	0,89	0,261	185,15
3	0,35	0,261	97,70	9	1,00	0,282	148,12
4	0,45	0,271	119,50	10	1,22	0,309	175,44
5	0,54	0,301	122,50	11	1,43	0,329	155,30
6	0,63	0,224	129,20	12	1,54	0,322	187,90

Die genaue Zusammensetzung der Proben ist in Tab. 17 angeführt.

$P = 1000$ kg, $D = 10$ mm.

Die Resultate sind in Tabelle 14 wiedergegeben und in Fig. 32 graphisch dargestellt, aus der zu ersehen ist, daß das Härtediagramm für Eisenkohlenstofflegierungen im geglühten Zustand keine Gerade, sondern eine gebrochene Linie darstellt, die ein relatives Maximum in dem Punkte aufweist, der dem eutektoiden Gemische entspricht.

b) Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der Leitfähigkeit der geglühten Proben wurde zweimal — beim Erhitzen und beim Abkühlen — ausgeführt. Aus den erhaltenen Werten wurden der spezifische Widerstand ($\varrho \cdot 10^6$), die spezifische Leitfähigkeit ($k = \frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$) und der Temperaturkoeffizient ($\alpha \cdot 10^5$) berechnet. Die Resultate sind in Tabelle 15 wiedergegeben und in Fig. 33 graphisch dargestellt.

Die Diagramme dieser Eigenschaften zeigen, daß der geglühte eutektoidale Stahl mit einem Gehalt von 0,89% C sich sehr von den benachbarten Gemischen auszeichnet, indem er ein relatives Maximum für den Widerstand und ein relatives Minimum für den Temperaturkoeffizienten und die Leitfähigkeit besitzt.

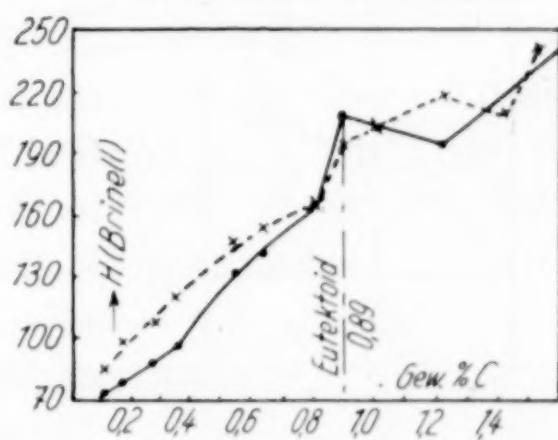


Fig. 32

Tabelle 15

Nr.	Zusammensetzung in Gewichts-%							Für den geglühten Zustand					Anmerkung
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Summe der Beimengung:	El. Wider- stand		El. Leit- fähigkeit		Temp.- Koeff. $\alpha \cdot 10^5$	
								$\varrho \cdot 10^6$		$\kappa = \frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$			
								ϱ_{25}^0	ϱ_{100}^0	κ_{25}^0	κ_{100}^0		
1	Eisen Kahlbaum						1)	10,457	15,084	9,563	6,630	692,05	Eutek- toid
2	0,019	0,025	0,006	0,012	0,004	—	0,047	10,949	15,466	9,133	6,466	637,80	
3	0,11	0,04	0,12	0,014	0,024	0,03	0,224	12,093	16,872	8,267	5,925	606,86	
4	0,17	0,01	0,11	0,01	0,022	0,03	0,182	12,851	17,597	7,82	5,683	561,54	
5	0,28	0,03	0,11	0,01	0,022	0,03	0,202	14,413	19,197	6,938	5,209	497,60	
6	0,35	0,07	0,13	0,01	0,021	0,03	0,261	14,636	19,465	6,833	5,137	494,30	
7	0,45	0,08	0,13	0,01	0,021	0,03	0,271	15,333	20,225	6,522	4,944	476,02	
8	0,54	0,10	0,13	0,01	0,021	0,04	0,301	16,506	21,421	6,058	4,668	440,78	
9	0,63	0,07	0,11	0,01	0,024	0,03	0,244	16,727	21,617	5,978	4,626	431,88	
10	0,81	0,09	0,13	0,01	0,020	0,03	0,260	17,790	22,925	5,621	4,362	425,82	
11	0,89	0,08	0,12	0,01	0,021	0,03	0,261	19,309	24,628	5,179	4,060	404,40	
12	1,00	0,10	0,12	0,01	0,022	0,03	0,282	19,091	24,537	5,238	4,086	420,32	
13	1,22	0,12	0,13	0,01	0,019	0,03	0,309	21,011	26,356	4,759	3,794	370,60	
14	1,43	0,13	0,14	0,01	0,019	0,03	0,329	22,888	28,611	4,369	3,495	363,70	
15	1,45	0,12	0,15	0,018	0,014	0,03	0,322	21,550	27,120	4,640	3,687	377,10	

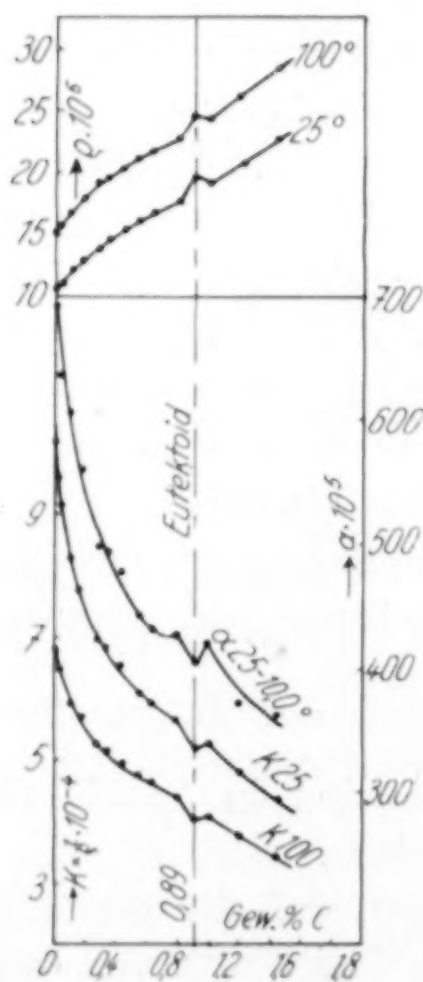


Fig. 33

Es ist hervorzuheben, daß diese besonderen Eigenschaften des eutektoiden Stahls beim Erhitzen bis zum Übergang in die feste Lösung bei 760° erhalten bleiben, und daß ferner diese Eigenschaften beim Abkühlen bis zur kritischen Temperatur 720° von neuem auftreten. Diese Tatsache kann als überzeugender Beweis dienen, daß die angeführten speziellen Eigenschaften des eutektoiden Stahls nicht durch innere Spannungen bedingt sind, sondern lediglich von der Natur der eutektoiden Struktur abhängig sind.

Der Anschaulichkeit halber sind in den Figg. 34 und 35 die Isothermen der Leitfähigkeit beim Erhitzen und Abkühlen dargestellt, gezeichnet auf Grund der Messungen, die bereits im Jahre 1916 bei

1) Nicht ermittelt.

der Bestimmung der Umwandlungen beim Eisen und Stahl durchgeführt waren.¹⁾

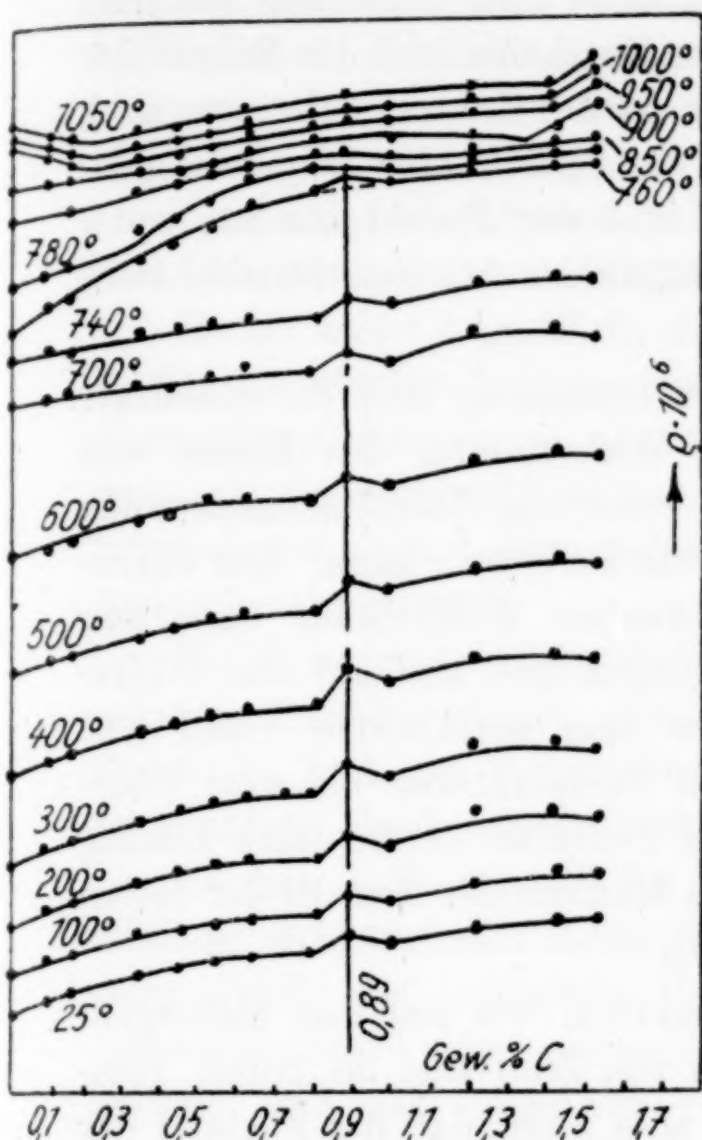


Fig. 34

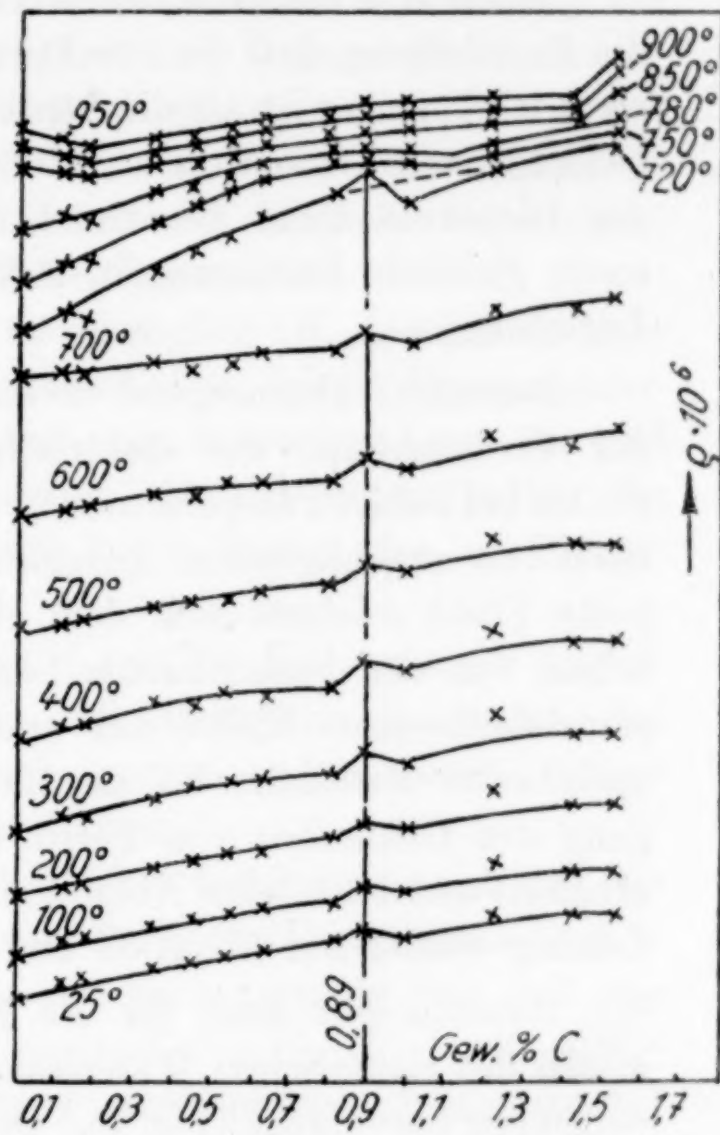


Fig. 35

IV. Allgemeine Schlußfolgerungen

Die in den vorangehenden Kapiteln angeführten Resultate der Untersuchungen der verschiedenen physikalisch-mechanischen Eigenschaften der geglühten eutektischen Legierungen in den Systemen Zinn-Blei, Blei-Antimon, Zinn-Zink, Gold-Zink und Gold-Cadmium, ferner der Eigenschaften des geglühten kohlenstoffhaltigen eutektoiden Stahls führen zum Schluß, daß die besondere Lage, die die Eutektika und die Eutektoide auf den Diagrammen einer ganzen Reihe physikalisch-mechanischer Eigenschaften geglühter Proben einnehmen — sie besitzen ein relatives Maximum oder Minimum gegenüber den benachbarten Proben — keine zufällige sondern eine gesetzmäßige Erscheinung ist, die gänzlich von dem Zustande der

¹⁾ P. SALDAU, Carnegie Scholarship Memoirs VII (1916), 195; Journ. Russ. chem. Ges. 1 (1915), 655.

Substanz abhängig ist, aus der die Eutektika und die Eutektoide bestehen.

Schon eine einfache Betrachtung unter dem Mikroskop gestattet die Feststellung, daß die Struktur der Eutektika und der Eutektoide stets feinkörniger ist als die Struktur der der Zusammensetzung nach benachbarten Legierungen. Oder in der Sprache der Dispersiologen: der Dispersitätsgrad der Eutektika und der Eutektoide ist, unter sonst gleichen Bedingungen, stets höher als bei den benachbarten Legierungen.

Besonders überzeugend in dieser Beziehung sind die Resultate der Untersuchung des elektrischen Widerstandes des Eisens und Stahls bei hohen Temperaturen¹⁾, wo weder von Oberflächenspannung noch von ungenügendem Ausglühen die Rede sein kann. Der eutektoide Stahl zeichnet sich dem elektrischen Widerstande nach sehr scharf von den benachbarten Legierungen aus, und auf den Widerstandsisothermen bleibt das relative dem eutektoiden Stahl entsprechende Maximum bei sämtlichen Temperaturen bis zum Übergang des Gemisches von Ferrit und Zementit in die feste Lösung erhalten und tritt beim Abkühlen im Moment des Zerfalls der festen Lösung wieder auf (Figg. 34 und 35).

Dasselbe gilt auch für die Eutektika, wie aus den Meßergebnissen des elektrischen Widerstandes von Zinn-Blei bei hohen Temperaturen hervorgeht (Fig. 9). Dies alles zeigt, daß der Zustand der Substanz, wie wir ihn bei den Eutektiken und Eutektoiden finden, sich durch eine gegenseitige Anziehungskraft zwischen den Phasen, aus denen die Eutektika und die Eutektoide bestehen, gebildet hat. Diese Kraft bleibt bei der Temperaturveränderung konstant, und zwar bei den Eutektiken bis zum Schmelzpunkt, bei den Eutektoiden bis zur Bildung der festen Lösung.

Für gewisse Eigenschaften der Legierungen, wie z. B. die Leitfähigkeit²⁾, ist deren Abhängigkeit von dem Dispersitätsgrad der Substanz außer jeglichem Zweifel. Hierher gehören, wie mir scheint, auch die Härte und der Widerstand gegen Zerreißen und Zusammen-drücken.

Daher ist gerade in dem verhältnismäßig höheren Dispersitätsgrade der Eutektika und der Eutektoide im Vergleich zu den benachbarten Legierungen und in der Beständigkeit gegen Temperatur-

¹⁾ P. SALDAU, l. c., S. 14.

²⁾ P. P. WEIMARN, Intern. Z. f. Metallographie 3 (1913), 65.

änderungen die Ursache der gefundenen speziellen Eigenschaften der eutektischen und eutektoiden Legierungen zu suchen.

Es läßt sich somit behaupten, daß man durch Änderung der anfänglichen Abkühlungsgeschwindigkeit der Legierungen einen geringeren oder größeren Dispersitätsgrad erreichen kann, und daß die eutektischen Legierungen stets einen höheren Dispersitätsgrad als die ihnen benachbarten haben werden. Und dieser Unterschied läßt sich durch keinen Glühprozeß beseitigen.

Es ist daher begreiflich, daß es unmöglich ist, das Eutektikum in das geradlinige Schema der Eigenschaften seiner Komponenten einzuordnen, sondern es nimmt eine ganz besondere Lage ein und zwar als Schnittpunkt zweier Geraden, die die Eigenschaften der Legierungen nach beiden Seiten des Eutektikums oder des Eutektoids charakterisieren.

Es ist hervorzuheben, daß sich durch die Konstanz der gegenseitigen Anziehungskraft zwischen den Strukturkomponenten der Eutektika und der Eutektoide auch gewisse andere bereits früher beobachtete Erscheinungen erklären lassen.

So hat J. E. STEAD¹⁾ im Jahre 1904 festgestellt, daß für die Bildung strukturfreien Zementits aus Perlit bei langsamem Durchgang durch den kritischen Punkt A_r es notwendig ist, daß der eutektoide Stahl einen gewissen Überschuß von Ferrit oder Zementit enthält, und daß daher die Bildung strukturfreien Zementits bei eutektoidem Stahl bisher nicht beobachtet wurde. Dies wurde auch vom Autor im Jahre 1915 bestätigt.²⁾

G. TAMMANN und K. DAHL³⁾ haben im Jahre 1923, unter der Annahme, daß, wenn in den Gemischen die Kristallite von ein und derselben Zusammensetzung sich nicht berühren werden, keine Rekristallisationserscheinungen zu erwarten wären, gefunden, daß in der Tat bei den eutektischen Gemischen von Cadmium mit Zink und von Cadmium mit Wismut nach dem Durchhämmern der Blätter bis zu einer Dicke von 0,2 mm und nachherigem Erhitzen bis auf 100° und 200° eine eutektische Struktur auftrat, die sich von der Struktur des durch unmittelbares Schmelzen erhaltenen Eutektikums wenig unterschied.

Hierdurch wird es begreiflich, warum man bei den früher angeführten Eutektiken keine merklichen Koaleszenzerscheinungen

¹⁾ I. E. STEAD, The Iron and Steel Metallogr. and Metallurgy VII (1904), 139.

²⁾ P. SALDAU, Journ. Russ. chem. Ges. 1 (1915), 146.

³⁾ G. TAMMANN u. K. DAHL, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1923), 113.

nach 6 wöchigem Glühen beobachten konnte, und warum solche Erscheinungen bei den Legierungen auftreten, die einen Überschuß der einen oder anderen Komponenten des Eutektikums enthielten (Photographien, Fig. 7 und 8).

Somit ergibt sich, daß für den Koaleszenzprozeß in den eutektischen Gemischen während des Glühens die Gegenwart eines Überschusses einer der Phasen, die das Eutektikum bilden, erforderlich ist, ähnlich wie es STEAD für die Eutektoide gefunden hat.

Bezüglich der gefundenen Eigenschaften, die die eutektischen und eutektoiden Gemische besitzen, ist noch hervorzuheben, daß das relative Steigen der Härte und des elektrischen Widerstandes und das entsprechende Sinken der Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten die eutektischen und eutektoiden Gemische in nahe Beziehung zu den festen Lösungen bringen. Es ist daher für die Erforschung der Natur der festen Lösungen ein eingehendes Studium der Eigenschaften der Eutektika und der Eutektoide, namentlich ihre Abhängigkeit von dem Dispersitätsgrad der Substanz, von großer Wichtigkeit, worauf schon MENDELEEF¹⁾ aufmerksam machte.

Ähnlich wie bei den flüssigen Systemen neben den wahren Lösungen auch solche mit niedrigerem Dispersitätsgrade vorkommen, ebenso müssen bei den festen Körpern neben den festen Lösungen, deren Dispersitätsgrad nahe dem molekularen ist, auch Gemische mit einem gröberen Dispersitätsgrad vorkommen.²⁾

Die Eutektika und die Eutektoide sind vorzügliche Beispiele größerer disperser Systeme, die es gestatten, die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von dem Dispersitätsgrade zu studieren.

Zusammenfassung

1. Es wurde gezeigt, daß die geglühten eutektischen Gemische von Blei und Zinn, Blei und Antimon, Zinn und Zink, Gold und Zink und Gold und Cadmium sowie der geglühte kohlenstoffhaltige eutektoide Stahl größere Härte und elektrischen Widerstand und ein geringeres Leitvermögen und geringeren Temperaturkoeffizienten als die benachbarten Gemische besitzen, und somit festgestellt, daß die Eutektika und die Eutektoide ihren physikalisch-mechanischen Eigenschaften nach sich nicht in das Schema des geradlinigen Diagramms unterbringen lassen, das die Eigenschaften der Legierungen,

¹⁾ MENDELEEF, Grundriß der Chemie 1927, S. 255.

²⁾ WO. OSTWALD, Z. Chem. Ind. Koll. 1 (1907), 382; 4 (1909), 154; P. P. WEIMARN, 7 (1910), 35.

die aus mechanischen Gemischen von Phasen bestehen, die sich aus den Komponenten des betreffenden Systems bilden, charakterisieren.

Auf den Eigenschaftsdiagrammen nehmen die Eutektika und die Eutektoide die Lage eines relativen Maximums (Härte, elektrischer Widerstand) oder eines relativen Minimums (Leitfähigkeit, Temperaturkoeffizient) oder, im allgemeinen Falle, den Schnittpunkt zweier Geraden, die die Eigenschaften der Legierungen von beiden Seiten des Eutektikums oder des Eutektoids charakterisieren, ein. Diese Lage bleibt auf sämtlichen Isothermen bis zum Schmelzpunkt beim Eutektikum und bis zum Übergang in die feste Lösung beim Eutektoid erhalten und erscheint von neuem beim Abkühlen.

2. Es wurde gefunden, daß für das Eintreten der Koaleszenz beim Erhitzen der eutektischen Gemische ein Überschuß einer der Phasen, aus denen das Eutektikum besteht, erforderlich ist.

Leningrad, September 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1930.

Über die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumpräparaten aus dem Carnallit. III.

VON GERHART JANDER UND FRANZ BUSCH

I. Allgemeines über den Zusammenhang der Untersuchungen

Wie wir in zwei vorhergehenden Veröffentlichungen¹⁾ über die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumpräparaten aus dem in Deutschland vorkommenden Carnallit berichten konnten, lassen sich die Chloride der seltenen Alkalien dadurch aus einem einige Male umkristallisierten Naturcarnallit gewinnen, daß man die salzsaure Auflösung dieses nunmehr angereicherten „künstlichen Carnallits“ mit Silikomolybdänsäure versetzt. Der dann entstehende Niederschlag von schwerlöslichem Rubidium- und Cäsiumsilikomolybdat kann durch Behandeln mit erwärmter, gasförmiger Salzsäure zersetzt werden. Hierbei geht das Molybdän als Hydroxychlorid in eine Vorlage hinüber, Rubidium- und Cäsiumchlorid bleiben mit Kieselsäure und noch etwas Kaliumchlorid zusammen im Rückstand. Die Alkalichloride werden von der Kieselsäure durch Lösen in verdünnter Salzsäure getrennt. Um aus dieser salzsauren Lösung die Alkalichloride getrennt zu gewinnen, fällt man zunächst den Hauptanteil (95—98%) des Rubidiumchlorids, dem auch das Kaliumchlorid beigemengt ist, mit Alkohol. Der Alkohol des Filtrats wird abdestilliert, der Rest weiter eingedampft, der Rückstand in wenig 5 n-Salzsäure gelöst und das Cäsium mit salzsaurer Antimontrichloridlösung als schwerlösliches Cäsium-Antimonchlorid ausgefällt.

Gegenüber dem bisher benutzten Verfahren²⁾ der Gewinnung von Rubidiumchlorid aus Carnallit, welches in der Hauptsache auf einer außerordentlich häufig wiederholten Carnallit-Umkristallisation und einer sich anschließenden, ebenso oft vorzunehmenden Alaunumkristallisation beruht, hat das Silikomolybdatverfahren den Vorteil, daß man schon in der Auflösung eines nur 2—3 mal umkristallisierten

¹⁾ JANDER u. FABER, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 321; JANDER u. BUSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 165.

²⁾ FEIT u. KUBIERSCHKY, Chem.-Ztg. **16** (1892), 335.

Naturcarnallits das Rubidium und Cäsium praktisch vollständig erfassen kann. Es hat sich dabei in Übereinstimmung mit den Abschätzungen und Berechnungen früherer Untersuchungen¹⁾ gezeigt, daß die natürlichen Carnallite durchschnittlich 0,2‰ Rubidiumchlorid und 0,002‰ Cäsiumchlorid enthalten.

Bei der weiteren Durcharbeitung dieses Verfahrens schien es uns von großem Wert, das seltenere und zur Zeit wertvollere der beiden Chloride, das Cäsiumchlorid, schnell und doch vollständig zu erfassen, möglichst ohne darauf angewiesen zu sein, gleich das gesamte Rubidiumchlorid auf einmal mit auszufällen.

Es ist bekannt, daß beim Entstehen eines Niederschlags isomorph kristallisierende Stoffe leicht in diesen Niederschlag mit hineingehen, auch wenn das Löslichkeitsprodukt der mitausfallenden Stoffe längst noch nicht erreicht wird. Erst kürzlich hat O. RUFF²⁾ zu dieser Frage ein größeres Tatsachenmaterial veröffentlicht. Das Rubidiumsilikomolybdat ist nun isomorph dem entsprechenden Cäsiumsalz, und die Löslichkeit des letzteren noch um eine Zehnerpotenz geringer als die des Rubidiumsalses.³⁾ Es war daher anzunehmen, daß das Cäsiumsilikomolybdat in dem ausfallenden Silikomolybdatniederschlag nicht gleichmäßig verteilt, sondern in der Hauptsache schon in den ersten ausfallenden Anteilen des Niederschlages enthalten sein würde. Wie die weiter unten mitgeteilten Versuche erkennen lassen, hat sich diese Voraussetzung durchaus bestätigt. Der Vorteil einer fraktionierten Silikomolybdatfällung liegt auf der Hand. Man erhält bei der weiteren Aufarbeitung so einen kleineren Anteil Rubidium-Cäsiumchloridgemisch, der reicher an Cäsiumchlorid ist als bisher, und einen zweiten, größeren Anteil, welcher frei ist von Cäsiumchlorid und nur noch Rubidiumchlorid und etwas Kaliumchlorid enthält. Um nun festzustellen, wieviel Rubidiumsilikomolybdat man praktisch ausfällen muß, um das gesamte Cäsium mit niederzuschlagen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

II. Versuche über fraktionierte Fällung mittels Silikomolybdänsäure

Uns standen von einem Kaliwerk auf technischem Wege vier- bis fünfmal umkristallisierte, künstliche Carnallite zur Ver-

¹⁾ FEIT u. KUBIERSCHKY, l. c.; WILKE DÖRFURTH, Chem. Zbl. 1913, II, S. 1027.

²⁾ O. RUFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1930), 369; hier auch weitere Literaturangaben zu dem Fragenkomplex.

³⁾ Vgl. Literaturangabe 1, S. 38.

fügung.¹⁾ Diese Produkte enthielten zwischen 0,7 bis 1% Rubidiumchlorid und dementsprechend 0,007 bis 0,01% Cäsiumchlorid. Um unnötige Flüssigkeitsvolumina zu vermeiden, sollte später die Fällung mit Silikomolybdänsäurelösung in einer an Carnallit gesättigten, salzsauen Lösung vorgenommen werden. Ein Liter einer solchen Lösung enthält nun etwa 300—400 g Carnallit. Die obengenannten Produkte ergaben also unter diesen Umständen Flüssigkeiten mit etwa 3 g Rubidiumchlorid und 0,03 g Cäsiumchlorid im Liter.

Um bei den Vorversuchen mit einigermaßen sicher feststellbaren Mengen der beiden seltenen Alkalien zu arbeiten, wurde jeweils das Fünffache der eben genannten Mengen an Rubidium- bzw. Cäsiumchlorid in einem entsprechend größeren Volumen 3 n-Salzsäure angewandt. Die bei dieser Arbeitsweise gesammelten Erfahrungen konnten so später direkt auf die in der Praxis vorliegenden Fälle übertragen werden.

Der Gang der Probeversuche gestaltete sich folgendermaßen: Die salzsaure Lösung mit der gewünschten Konzentration an Rubidiumchlorid und Cäsiumchlorid wurde auf 65° erwärmt, dann wurde die Reagenzlösung²⁾ hinzugesetzt.

Bei der Bemessung ihrer Menge war natürlich die Löslichkeit des Rubidiumsilikomolybdats zu berücksichtigen. Sie betrug daher, je nachdem welcher Anteil des gesamten Rubidiumchlorids mittels Silikomolybdänsäure ausgefällt werden sollte, $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{3}$ der Menge, die erfahrungsgemäß zur Ausfällung von allem Rubidiumchlorid notwendig gewesen wäre. Nach dem Absitzen des Niederschlages, der sich erst beim Erkalten der Lösung — und zwar zwischen 50 und 40° — bildete, wurde die überstehende Lösung abgehebert (12—15 Stunden nach dem Reagenzzusatz). Der zunächst an der Wandung haftende krustige Silikomolybdatsniederschlag sprang nach kurzem Stehen an der Luft und Antrocknen leicht ab. Er wurde quantitativ in ein Schiffchen gebracht und der Salzsäuredestillation unterworfen. Der im Schiffchen verbleibende Rückstand wurde mit Salzsäure extrahiert, das Filtrat eingedampft und das abermals getrocknete Chloridgemisch gewogen. Darin ließ sich durch eine Chlorbestimmung der Gehalt an Cäsiumchlorid ermitteln. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Resultate:

¹⁾ Diese künstlichen Carnallite wurden uns von dem Werk Krügershall (Teutschenthal bei Halle) der Burbach-Kaliwerke, A.-G., dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

²⁾ Vgl. Anmerkung 1, S. 38.

Nr. d. Versuches	An- gewandte Menge		Gelöst in Liter 3 n-HCl	Ausge- wogene Menge der Alkali- chloride in g	In Pro- zenten der Gesamt- menge	Darin wurden gefunden CsCl in g	Prozente an CsCl im Chlorid- gemisch	Prozente der an- gewandt. Menge CsCl
	RbCl in g	CsCl in g						
1	5,0	0,15	5	0,17	3,3	0,094	55	63
2	20,9	0,15	5	0,94	4,6	0,074	8	50
3	15	0,15	5	1,615	10,8	0,148	9	99

Die Versuche über die fraktionierte Fällung der Auflösung eines Gemisches von viel Rubidiumchlorid und wenig Cäsiumchlorid mittels Silikomolybdänsäure lassen nun erkennen, daß der Erwartung entsprechend in den ersten ausfallenden Anteilen Niederschlag das Cäsium gegenüber dem Rubidium ganz erheblich angereichert ist, verglichen mit dem Verhältnis, in welchem Cäsium und Rubidium vorher in der Lösung vorliegen. Auf eine breitere Ausdeutung der Versuchsergebnisse soll nicht weiter eingegangen werden. Es sei nur das für die Praxis wichtigste Ergebnis hervorgehoben. Sind wie in der Auflösung eines künstlichen Carnallits, Cäsium- und Rubidiumsalz im Verhältnis 1:100 vorhanden, so genügt es, unter den beschriebenen Versuchsbedingungen etwa 10% der Edelalkalien als Silikomolybdate auszufällen, um im Niederschlag praktisch quantitativ alles Cäsium zu erhalten (Versuch 3). Dabei ist dann das Verhältnis von Cäsium- zu Rubidiumsalz in der Fällung auf 1:10 angestiegen, was für die weitere Aufarbeitung und Trennung von Vorteil ist. Das Resultat des Versuches 3 wurde noch durch einen gleichen Versuch, welcher dasselbe Ergebnis hatte, erhärtet.

Nach diesen Erfahrungen arbeiteten wir nun einen künstlichen Carnallit, welcher ein fünfmal umkristallisierter Naturcarnallit war, in folgender Weise auf. Von dem Produkt wurden 2,3 kg in einer Mischung von 2,9 Liter Wasser und 0,9 Liter konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung wurde auf 65° erwärmt und zu ihr gaben wir 140 cm³ Silikomolybdänsäure hinzu, welche nach unserer Vorschrift bereitet war. Aus dem Niederschlag wurden nach einer Destillation im Salzsäuregasstrom und anschließender Abtrennung von der Kieselsäure 3,25 g Chloridgemisch erhalten. In der salzsauren Auflösung dieses Salzgemisches wurde das Cäsiumchlorid direkt durch Antimontrichlorid als Cäsium-Antimonchlorid abgeschieden und vom Antimonchlorid durch eine Salzsäuredestillation getrennt. Der so erhaltene Chloridrückstand hatte 0,234 g Cäsiumchlorid. Der verwendete künstliche Carnallit enthielt also 0,01% Cäsiumchlorid.

In der im Filtrat des ersten Anteils Silikomolybdatniederschlag vorgenommenen Restfällung mittels Silikomolybdänsäure war Cäsium nicht mehr nachweisbar. Es wurden insgesamt 21,4 g Rubidiumchlorid gefunden, entsprechend 0,9%.

Auf diesem Wege ist es also möglich, das Cäsiumchlorid aus dem künstlichen Carnallit zu gewinnen, ohne das gesamte Rubidiumchlorid gleich mit auszufällen. Die spätere Nachfällung der restlichen 90% Edelalkalien sind dann cäsiumfrei. Man braucht bei ihrer weiteren Aufarbeitung nicht erst die etwas unbequeme Alkoholtrennung von Rubidiumchlorid und Cäsiumchlorid durchzuführen.

Bei dem eben geschilderten Aufarbeitungsgang hatten wir eine Cäsium-Antimonchloridfällung erhalten, welche nach der Salzsäuredestillation ein Edelalkalichloridgemisch hinterließ, das zu 90% Cäsiumchlorid war. Legt man aber Wert darauf, sofort ein noch hochwertigeres Cäsiumchlorid zu bekommen, so bereitet das weiter keine Schwierigkeiten und ist dadurch zu erreichen, daß man nach dem in unserer 2. Abhandlung beschriebenen Arbeitsgang nur bei der weiteren Aufarbeitung dieses ersten Anteils der Silikomolybdatfällung die Alkoholtrennung anwendet. Bei den verhältnismäßig kleinen Mengen Chloridgemisch, welches schon cäsiumreich ist, läßt sie sich leichter durchführen, als bei einer größeren Menge Chloridgemisch, welches cäsiumarm ist. Erst dann nimmt man die Fällung mit salzsaurer Antimontrichloridlösung vor.

III. Die Aufarbeitung von Rubidium- und Cäsiumsilikomolybdat auf nassem Wege¹⁾

Der bisher stets benutzte Arbeitsgang für die Darstellung von Rubidium- und Cäsiumchlorid aus dem Silikomolybdatniederschlag durch Zersetzung desselben in einem Strom erwärmter, gasförmiger Salzsäure hat sich beim Vorliegen kleinerer Mengen ausgezeichnet bewährt. Jedoch scheint bei der Darstellung der Präparate in größerem Maße eine Weiterverarbeitung des Silikomolybdatniederschlags auf nassem Wege mehr erwünscht zu sein.²⁾ Bereits in unserer ersten Veröffentlichung haben wir die Möglichkeit der weiteren

¹⁾ Das aus dem Nachfolgenden sich ergebende Aufarbeitungsverfahren von Edelalkali-Silikomolybdat-Niederschlägen auf Rubidium- und Cäsiumsalze ist durch die Kali-Forschungsanstalt zum Patent angemeldet worden.

²⁾ Die Kaliforschungsanstalt G. m. b. H. in Berlin machte uns diesbezügliche Mitteilungen und gewährte uns dankenswerterweise auch Einblick in die Resultate einiger Vorversuche, welche Herr Dr. GRASSHOFF angestellt hatte, und welche die weitere Aufarbeitung von Silikomolybdatniederschlägen auf nassem Wege betrafen.

Verarbeitung durch Zersetzung mit Laugen angedeutet. Von den damals gemachten Beobachtungen und den Resultaten einiger Vorversuche von Herrn Dr. GRASSHOFF¹⁾ ausgehend, ergab sich der in den folgenden Abschnitten beschriebene Aufarbeitungsgang auf nassem Wege: die Zersetzung des Silikomolybdatniederschlages durch eine Calciumhydroxydaufschlammung oder durch eine Barytlauge.

Die hochmolekularen Heteropolysäuren — wozu die Silikomolybdänsäure gehört — und deren Salze sind nur in mehr oder weniger sauren Lösungen beständig, in alkalischen Medien jedoch werden sie aufgespalten. Die Silikomolybdänsäure z. B. geht beim Behandeln mit Alkalilaugen sofort über in eine Lösung von einfach molekularem Alkalimolybdat und Alkalisilikat. Zersetzt man Alkalisilikomolybdat mit einer Aufschlammung von Calciumhydroxyd oder mit einer Lösung von Bariumhydroxyd, so erhält man eine Lösung von Alkalihydroxyd und einen Niederschlag von schwerlöslichem Calciumsilikat und Calciummolybdat bzw. Bariumsilikat und Bariummolybdat. Leitet man nun in das Filtrat gasförmige Kohlensäure bis zur Sättigung ein, so wird die Alkalihydroxydlösung in eine Bicarbonatlösung übergeführt, beim Aufkochen derselben scheiden sich die Carbonate der Erdalkalien aus, welche von dem zuvor etwas im Überschuß hinzugesetzten Erdalkalihydroxyd herrühren, und es hinterbleibt nach der Filtration eine Lösung, welche nur noch die Carbonate der Edelmetalle enthält.

Die Molybdate von Calcium und Barium sind löslicher²⁾ als die entsprechenden Carbonate. Durch Umsetzung des Erdalkalimolybdatniederschlages mit einer Natriumcarbonatlösung kann man also eine Lösung von Natriummolybdat und einen Niederschlag von Erdalkalicarbonat erhalten. Nach der Filtration läßt sich die Natriummolybdatlösung durch Zusatz von Salpetersäure und Natriumsilikatlösung direkt auf eine solche von Silikomolybdänsäure verarbeiten, die wieder als Fällungsreagens benutzbar ist. Die auf dieser Grundlage durchgeführten Versuche sind nun im nachfolgenden näher beschrieben.

Zur Prüfung wurde zunächst präparativ bereitetes, reines Rubidiumsilikomolybdat mit bekanntem Rubidiumgehalt in der eben besprochenen Weise aufgearbeitet. Das Präparat wurde mit 20% mehr als der berechneten Menge Kalkmilch gekocht. Der Gehalt der Aufschlammung an Calciumhydroxyd war zuvor durch Titration fest-

¹⁾ Vgl. Fußnote 2, S. 42.

²⁾ SMITH u. BRADBURY, Ber. **24** (1891), 293. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys. Chem. Tabellen I (1923), S. 638, 641.

gestellt worden. Nach etwa halbstündigem Kochen hatte sich die Umsetzung vollzogen. Es wurde heiß vom Calciummolybdat abfiltriert und in das Filtrat bis zur Sättigung Kohlensäuregas eingeleitet. Die mit Kohlensäure gesättigte Lösung wurde etwa eine Viertelstunde gekocht. Von dem ausgefallenen Calciumcarbonat filtrierten wir ab und dampften das Filtrat unter Zugabe von Salzsäure ein. Das so erhaltene Rubidiumchlorid wurde quantitativ untersucht. Die Zersetzung von Silikomolybdatniederschlägen mit Barytlauge wurde ganz entsprechend durchgeführt, nur mit dem Unterschied, daß statt der Kalkaufschlämmung die berechnete Menge einer gesättigten Barytlauge und 20% Überschuß angewandt wurde. Die hierbei erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nr. d. Versuches	Einwaage an Rubidiumsilikomolybdat in g	Zersetzungslauge	Der Chloridrückstand enthält rein. Rubidiumchlorid in g	Von der theoret. Menge zurück-erhalten RbCl in %	Verunreinigung des Chloridrückstandes an		Bei der Aufarbeitung des Erdalkalimolybdatniederschlages zurückgewonnen	
					MoO ₃ in %	CaCl ₂ (BaCl ₂) in %	MoO ₃ in g	MoO ₃ in %
1	4,34	Ca(OH) ₂	0,585	100	2,1	0,3	nicht bestimmt	
2	2,27	Ca(OH) ₂	0,300	—	4,0	—	1,76	93
3	3,3	Ba(OH) ₂	0,446	100	1,8	0,0	2,5	95
4	3,95	Ba(OH) ₂	0,497	98	2,4	0,0	nicht bestimmt	
5	2,8	Ba(OH) ₂	0,358	98,5	0,0	0,0	2,12	95

Aus den tabellarisch angeordneten Versuchsdaten geht deutlich hervor, daß bei der Aufarbeitung eines Silikomolybdatniederschlages mit Kalkmilch das erhaltene Rubidiumchlorid nicht unerheblich durch Calciumchlorid und Molybdänsäure verunreinigt ist. Wie aus der schon zitierten Arbeit von SMITH und BRADBURY¹⁾ hervorgeht, ist das Calciummolybdat nur in stark alkoholhaltigen Lösungen so unlöslich, daß von einer quantitativen Abscheidung gesprochen werden kann. Auch bei den Versuchen 3 und 4, bei denen gleich nach der Umsetzung die noch heiße Flüssigkeit vom abgeschiedenen Bariummolybdat abfiltriert wurde, ergab sich eine Verunreinigung des gewonnenen Rubidiumchlorids durch Molybdänsäure, dagegen war das Salz von Bariumchlorid praktisch frei. Der Versuch 5 dagegen zeigt, daß man ein sehr sauberes Rubidiumchlorid erhalten kann, wenn man nach erfolgter Zersetzung des Silikomolybdatniederschlages mittels Barytlauge erkalten läßt und erst dann die Filtration vom abgeschiedenen Bariummolybdat vornimmt. In dem

¹⁾ Vgl. Fußnote 1, S. 43.

erhaltenen Rubidiumchlorid waren weder Molybdänsäure noch Barium nachzuweisen.

Auf die in den beiden letzten Vertikalspalten angeführten Zahlenwerte, welche die Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus den Erdalkalimolybdatniederschlägen betreffen, soll erst später eingegangen werden.

Um nun das eben geschilderte Verfahren auch praktisch zu prüfen, wurden — genau entsprechend dem in den früheren Abschnitten beschriebenen Arbeitsgang — 2,3 kg desselben fünften Carnallits auf Rubidiumchlorid und Cäsiumchlorid aufgearbeitet. Die fraktionierte Fällung mittels Silikomolybdänsäure wurde selbstverständlich auch in diesem Falle wieder durchgeführt, die Verarbeitung der ersten Fraktion des Silikomolybdatniederschlages, die 11,5% des Gesamtniederschlages ausmachte, ergab eine Ausbeute von 3,56 g Chloridgemisch. Aus diesem wurden wiederum 0,23 g Cäsiumchlorid isoliert, in völliger Übereinstimmung mit dem Ergebnis, welches bei Anwendung des Salzsäure-Destillationsverfahrens erhalten worden war. Insgesamt wurden 24,3 g Rubidiumchlorid in den 2,3 kg künstlichen Carnallits gefunden. Danach würde der Gehalt an Rubidiumchlorid also 1,05% betragen. Bei dem in den früheren Abschnitten beschriebenen Arbeitsgang waren 0,93% Rubidiumchlorid in dem fünften Carnallit festgestellt worden. Diese Zahlenübereinstimmung beweist also, daß die weitere Aufarbeitung eines aus künstlichem Carnallit erhaltenen Silikomolybdatniederschlages mittels Barytlauge zu denselben guten Ergebnissen führt, wie die Zersetzung der Silikomolybdatfällung mittels erwärmter, gasförmiger Salzsäure.

Es sei an dieser Stelle aber darauf hingewiesen, daß wir die Aufarbeitung der großen Menge Silikomolybdatniederschlag, die aus dem fünften künstlichen Carnallit erhalten war, nicht mit kaltesättigter Barytlauge vorgenommen haben, sondern mit drei Liter einer solchen, der noch festes Bariumhydroxyd hinzugesetzt wurde. Der Grund für diese Abänderung war lediglich der, daß zu große Flüssigkeitsvolumina vermieden werden sollten. Ferner zeigte es sich, daß die von den Gasbrennern aufsteigenden, kohlendioxidgehaltigen Gase auszuschalten sind. Anderenfalls führen sie nicht unerhebliche Mengen Bariumhydroxyd in Bariumcarbonat über. Trotz der verhältnismäßig großen Mengen an Umsetzungsflüssigkeit (3 Liter) war das erhaltene Rubidiumchlorid praktisch frei von Molybdänsäure (höchstens 0,06%).

IV. Über die Bereitung der Silikomolybdänsäurelösung aus dem Erdalkalimolybdatniederschlag

Es ist nun noch notwendig, einige Worte darüber zu sagen, wie man am besten aus dem ausfallenden Erdalkalimolybdatniederschlag die Molybdänsäure wiedergewinnen und diese in Silikomolybdänsäurelösung überführen kann, mit der sich dann von neuem Rubidium und Cäsium fällen lassen. Die in der tabellarischen Übersicht angegebenen Zahlenwerte der letzten beiden Vertikalrubriken wurden dadurch erhalten, daß der Erdalkalimolybdatniederschlag mit etwas mehr als der zur Umsetzung notwendigen Menge Sodalösung eine halbe Stunde lang unter kräftigem Rühren gekocht wurde. Nach dem Erkalten filtrierten wir vom gebildeten Bariumcarbonat ab. Das Filtrat enthielt Natriummolybdat und etwas von dem im Überschuß hinzugesetzten Natriumcarbonat. Den Gehalt dieser Lösung an Molybdänsäure bestimmten wir teils durch Fällung des Molybdäns mittels Schwefelwasserstoff als Molybdänsulfid und Überführung desselben durch Rösten in Molybdäntrioxyd, teils durch Fällung als Merkuromolybdat und Überführung dieses Niederschlages in Molybdäntrioxyd. Aus den Zahlenwerten geht hervor, daß man praktisch alles Molybdän der Silikomolybdatfällung durch die beschriebene Behandlung in eine Natriummolybdatlösung, welche noch ein wenig Natriumcarbonat enthält, überführen kann.

In engster Anlehnung an unsere früher gegebene Vorschrift¹⁾ über die Bereitung der sauren Silikomolybdatlösung und unter Beachtung all der Vorsichtsmaßregeln, welche wir diesbezüglich ebenfalls früher schon mitgeteilt haben, stellten wir nun aus einer Natriummolybdatlösung, die noch ein wenig Natriumcarbonat enthielt, eine zur Fällung von Rubidium und Cäsium geeignete Reagenzflüssigkeit her. Der einzige Unterschied gegenüber früher bestand darin, daß wegen des höheren Alkaligehaltes der Molybdatlösung zum Ansäuern statt 250 cm³ nunmehr 280 cm³ konzentrierter Salpetersäure verwendet werden mußten bei sonst gleichen Mengenverhältnissen der Ausgangsreagentien. Zu bemerken ist noch, daß wegen des Natriumcarbonatgehaltes der Natriummolybdatlösung diese bei der Zugabe der Salpetersäure stark schäumt und daß daher Vorsicht geboten ist. Eine so bereitete Reagenzlösung war wochenlang haltbar und zur Fällung von Rubidium und Cäsium gut geeignet.

¹⁾ G. JANDER u. F. BUSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 173.

Göttingen, Anorganische Abteilung des allgemeinen chemischen Universitätslaboratoriums, Oktober 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Oktober 1930.

Über Rubidium- und Cäsiumnitrid

Von K. CLUSIUS

In einer früheren Studie über den Abbau der Alkalimetallazide¹⁾ zur Darstellung reiner Metalle ist erwähnt worden, daß der Zerfall in Stickstoff und Metall keineswegs quantitativ erfolgt. Es ergab sich ganz allgemein vom Natrium bis zum Cäsium, daß Rückstände in wechselnder Menge verbleiben, die stark nach Ammoniak riechen und als nitridhaltig angesprochen wurden. Die Existenz der Alkalimetallnitride schien — abgesehen von dem wohldefinierten und schon längst bekannten Lithiumnitrid — sicher zu stehen, da bei der Glimmentladung in Stickstoff die Alkalimetalle und ihre Amalgame dieses Gas zu binden vermögen und verschiedene Autoren das entstandene Produkt seinen Eigenschaften nach für ein Nitrid hielten. Es wurde jedoch von MOLDENHAUER und MÖTTIG²⁾ kürzlich gezeigt, daß auf dem angegebenen Wege bei Zimmertemperatur fast ausschließlich Azide entstehen. WATTENBERG³⁾ klärte die widersprechenden Befunde auf, indem er nachweisen konnte, daß bei höherer Temperatur und Alkalimetallüberschuß die Nitridbildung begünstigt wird. Zu seiner Untersuchung ist jedoch historisch zu bemerken, daß die Bildung von Nitrid bei der Zersetzung von Alkalimetallaziden erstmalig von MOLES⁴⁾ vermutet wurde; dieser Forscher fand, daß Natriumazid nicht quantitativ in Metall und Stickstoff zum Zwecke einer Atomgewichtsbestimmung abgebaut werden konnte, da wahrscheinlich eine Spur Nitrid gebildet würde. Daß aus Metall und Azid Nitrid gebildet wird, bietet keinen neuen Gesichtspunkt, da ja auch bei der Nitridbildung aus Azid Metall intermediär auftritt.

Eigentümlicherweise ist nun kaum versucht worden, einen Beweis für die meistens angenommene Formel Me_3N der Alkali-

¹⁾ SUHRMANN u. CLUSIUS, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 52.

²⁾ MOLDENHAUER u. MÖTTIG, Ber. **62** (1929), 1954. Dasselbst ältere Literatur.

³⁾ WATTENBERG, Ber. **63** (1930), 1667.

⁴⁾ MOLES, Journ. Chem. Phys. **16** (1918) 401.

nitride beizubringen. In der vorliegenden Arbeit seien daher die Ergebnisse einer Untersuchung der bei der Rubidium- und Cäsiumazidzersetzung hinterbleibenden Rückstände mitgeteilt. Wenn auch diese keineswegs die reinen Nitride darstellen, so scheint als wichtigstes Resultat doch die Annahme der Zusammensetzung Rb_3N und Cs_3N sicherzustehen. Eine Reindarstellung der Nitride in größeren Mengen ist offenbar überhaupt noch nicht möglich gewesen.

Die Zersetzung der Azide wurde in der früher beschriebenen Apparatur in einem Quarzrohr durchgeführt; nur war außerdem der Ofen in seinem vorderen Teile etwa 50° über das Ende geheizt, in dem sich das Azid befand. Das Alkalimetall destillierte sehr schnell ab und die Zersetzung von etwa 20–30 g Azid war in 12 Stunden beendet. Die Ausbeuten betrugen stets gegen 95%. Durch diese geringe Änderung ist der Azidmethode die ihr ursprünglich anhaftende Schwerfälligkeit einer ausgedehnten Versuchsdauer genommen worden. Die verwendeten Salze müssen jedoch ganz rein sein und dürfen in Lösung nur schwach alkalisch infolge einiger Hydrolyse reagieren.

Die Rückstände von 4 Versuchen wurden wegen ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßnahmen in trockener Luft getrennt in dünnwandige Wägeröhrchen übergeführt, die sofort abgeschmolzen und zurückgewogen wurden. Es handelt sich dabei um einheitlich graugrüne Pulver, die an der Luft stark nach Ammoniak riechen, sofort feucht werden und unter Aufhellung zerfließen; Wasser löst sie unter Zischen und starker Erwärmung. Die Lösung gibt alle Reaktionen eines Gemenges von Ätzalkali und Ammoniak; Stickstoffwasserstoffsäure konnte nur in Spuren nachgewiesen werden; doch scheiden sich beim Ansäuern und Erhitzen Flocken von Kieselsäure ab, die von dem Angriff des geschmolzenen Azids oder Metalls auf das Quarzrohr herrühren. In der Lösung war ferner spurenweise eine Verbindung vorhanden, die Silbersulfat und Kupfersulfat in mineralsaurer Lösung in der Kälte sofort reduzierte. Eine genauere Charakterisierung dieses Körpers war freilich wegen seiner geringen Konzentration nicht möglich.

Zur Bestimmung des Atomverhältnisses Metall : Stickstoff wurden die Proberöhrchen in einem Jenaer Kolben unter etwa 250 cm^3 Wasser zertrümmert; der in Freiheit gesetzte Ammoniak wurde abdestilliert, in vorgelegter $n/10$ -Schwefelsäure aufgefangen und in

der üblichen Weise titriert. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt und der vorhandene OH-Ionengehalt ebenfalls durch Titration mit der Säure bestimmt; leider war der Umschlagspunkt wohl infolge der störenden Gegenwart von Silikaten nicht ganz scharf. Wenn den Alkalimetallnitriden die verständliche Zusammensetzung Me_3N zukommt, so muß die Hydrolyse offenbar nach der Gleichung



erfolgen. Man wird also erwarten, daß der zurückbleibende Anteil im Kolben dreimal soviel Säure verbraucht als zur Neutralisation des abdestillierten Ammoniaks notwendig ist. Wie die folgende Tafel zeigt, trifft dies in der Tat sehr nahe zu:

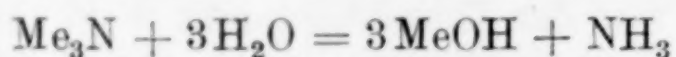
Versuch	Rückstand in g	cm^3 n/10- H_2SO_4			Metall gef.: Stickstoff gef.	% Nitrid
		für d. Vor- lage gef.	für den Kolben gefunden	Kolben erwartet		
Rubi- dium	I	0,675 ₂	20,35	57,2 ₀	2,8 ₁	81,5
	I	0,589 ₅	17,3 ₀	49,2 ₀	2,8 ₄	80,8
	II	—	4,2 ₅	13,6 ₅	3,2 ₁	—
Cäsium	III	0,342 ₅	5,5 ₀	17,4 ₀	3,1 ₆	66,2
	III	0,965 ₀	15,8 ₀	48,1 ₀	3,0 ₄	67,7
	IV	0,265 ₀	4,6 ₅	14,5 ₀	3,1 ₂	72,3

Zieht man zur Erklärung der Abweichungen vom einfachen stöchiometrischen Verhältnis 3:1 in Erwägung, in welcher Weise die Resultate erhalten worden sind, daß einmal noch Metall im Produkt adsorbiert oder etwas Ammoniak trotz aller Vorsicht verlorengegangen sein mochte (zu hoher Wert in der vorletzten Spalte) und daß andererseits bei zu starkem Eindampfen leicht ein Angriff der Glaswand durch die Alkalihydroxydlösung erfolgt (zu niedrige Werte), so sind unter Berücksichtigung der Eigenschaften des Produktes für das Rubidium- und Cäsiumnitrid die Formeln Rb_3N und Cs_3N gerechtfertigt. Offenbar wirkt die Umhüllung durch die Silikate stabilisierend auf die Nitride, so daß die nach den Versuchen MÖTTIGS bei etwa 400° zu erwartende Dissoziation stark verzögert ist.

Zusammenfassung

Es wird der Nachweis geführt, daß in den bei der Zersetzung von Rubidium- und Cäsiumazid verbleibenden Rückständen die

Nitride Rb_3N und Cs_3N dieser Metalle vorhanden sind. Die Rückstände stellen graugrüne, außerordentlich feuchtigkeitsempfindliche Pulver dar, die von Wasser sofort nach



zerlegt werden. Von Interesse wäre es noch, die Frage zu klären, ob bei den Alkalimetallen noch andere Stickstoffverbindungen existieren, die etwa bei der Hydrolyse Anlaß zum Auftreten der beobachteten reduzierenden Verbindung geben.

Die mitgeteilten Versuche wurden bereits vor längerer Zeit im physikochemischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau ausgeführt.

Oxford, August 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. September 1930.

Zur Kenntnis der Salpetersäure

VI. Die Totaldampfdrucke der Lösungen von Stickstoffdioxyd in hochkonzentrierter bis absoluter Salpetersäure und die entsprechenden Dichten

Von ALFONS KLEMENC und JOHANN RUPP

Mit 6 Figuren im Text

In der vorliegenden Arbeit, wird das System $\text{HNO}_3\text{-NO}_2$ bzw. $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-NO}_2$ bezüglich seiner Dichten und seiner Totaldampfdrucke bei drei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es handelt sich um das höchstkonzentrierte Gebiet, in welchem die Stickoxyd-tension sehr klein bzw. Null ist. Es liegen über dieses Gebiet keine genauen Messungen vor, obwohl es technisch selbstverständlich vielfach bearbeitet worden ist.

Wir glauben die Dichtebestimmungen der zwei genannten Systeme hinreichend genau ausgeführt zu haben, und die Messungen können in diesem leicht als Grundlage für die Überlegungen mannigfacher Art verwendet werden.

Die Messungen der Totaldampfdrucke sollen einerseits die große Löslichkeit des Stickstoffdioxydes¹⁾ in der absoluten Salpetersäure dartun, und andererseits, besonders den Abfall derselben zeigen, sobald Wasser anwesend ist.

Die in diesem System auftretenden Gleichgewichte von der Form



können hier nur als solche erkannt werden; eine quantitative Beschreibung verlangt eine definitionsgemäße Festlegung.

I.

Herstellung der Reagenzien

Auf die Reinheit der Reagenzien ist sehr viel Gewicht gelegt worden. Das Stickstoffdioxyd ist aus Bleinitrat (Merck, pro analysi)

¹⁾ An dieser Stelle und in den folgenden Arbeiten wird stets die Bezeichnung Stickstoffdioxyd verwendet, gleichgültig ob wir von fester, flüssiger, gasförmiger Phase sprechen, oder ob eine Lösung davon behandelt wird. Dementsprechend wird auch die Molzahl stets durch die einfache Molekel NO_2 ausgedrückt werden.

durch Erhitzen im Sauerstoffstrom in einem Röhrenofen hergestellt worden. Das Dioxyd wurde über Bleioxyd und Phosphorpentoxyd gereinigt, passiert dann zuerst eine Vorkühlung von etwa -20° , wo es verflüssigt wurde, dann folgte Kühlung bei -80° , wo der restliche Teil fest ausgefroren wird. Nach Beendigung der Entwicklung wird das Rohrsystem gegen die Bleioxydröhre abgeschlossen und ersteres vorsichtig evakuiert (Phosphorpentoxyd zwischen Pumpe und System), wobei durch das teilweise Absieden des Dioxydes die restliche Luft aus dem ganzen Apparat vertrieben wird. Dann destilliert man (nach Absperren des Apparates gegen die Pumpe) das flüssige Stickstoffdioxyd in das auf -50° bis -80° abgekühlte Gefäß und schmilzt es, wenn der größte Teil übergegangen ist, von dem Gefäß der Vorkühlung ab. An das, nun die Hauptmenge des Dioxyds enthaltende Rohr schließt sich ein System von kleinen Kölbchen (der „Rechen“) an, in welche nun das Dioxyd nacheinander durch Tiefkühlung derselben hineindestilliert. Jedes einzelne Kölbchen wird, wenn ein entsprechender Teil vollgeworden ist, abgeschmolzen. Diese Kölbchen dienen als Quelle für das in großen Mengen benötigte Dioxyd. Es war, so hergestellt wie die Analysen bestätigen, von höchster Reinheit.

Die absolute Salpetersäure ist nach einer Vorschrift von KLEMENC und EKL¹⁾, durch zweimalige Vakuumdestillation der Salpetersäure, die mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure vermischt war, in einem ganz aus Glas bestehenden Apparat hergestellt worden. Für Tensionsmessungen (vgl. S. 12) mußte die absolute Salpetersäure besonders rein sein, da sie sich bei gewöhnlicher Temperatur bald zersetzt. Für diese Messungen ist sie daher jedesmal frisch hergestellt worden.

Die 19- und 16-normale Säure ist aus der absoluten Salpetersäure durch vorsichtiges Verdünnen (Kühlung) mit Wasser hergestellt worden.

Die in der Arbeit angegebenen, nicht weiter bezeichneten Normalitäten beziehen sich alle auf das Volumen bei Zimmertemperatur (18°C).

Die Temperatur ist in allen Angaben mit geeichten und hinreichend oft nachgeprüften Thermometern gemessen worden.

Die Ausführung der Dichtebestimmung

Wir haben dieselben in einer kleinen Vorrichtung durchgeführt, deren Aussehen die Fig. 1 wiedergibt.

¹⁾ E. KLEMENC u. E. EKL, M. f. Chem. 39 (1918), 641.

A und *B* sind zwei 1,5 cm dicke und bzw. 7 cm lange Röhren, die einem Winkel von etwa 120° einschließen. Zu diesen paßt ein Pyknometer *P* (Inhalt 27 cm^3), dessen Inhalt und die Teilung im engen Halse (1 Teilstrich etwa $0,025 \text{ cm}^3$) sehr genau mit Quecksilber ausgewogen wurde. In den einen Schenkel *B* wird z. B. absolute Salpetersäure hineinpipettiert und hier in einer Kältemischung zum Gefrieren gebracht. Nun gibt man in den anderen Schenkel *A* das gewogene Stickstoffdioxydkölbchen, dessen Inhalt ebenfalls ausgefroren wurde. Die Temperatur desselben beträgt etwa -70° bis -80° , die Spitze ist vorher vorsichtig abgesprengt worden. Nun wird der Schliffstöpsel aufgesetzt. Bei der allmählichen Erwärmung destilliert das Dioxyd in den gekühlten Schenkel, in welchem sich die feste Salpetersäure befindet. Ist das ganze Dioxyd so übergegangen, so wird das Kölbchen aus dem Schenkel *A* entfernt und samt der abgesprengten Spitze nach dem Trocknen im Exsikkator gewogen. Nun wurde das Salpetersäure-Dioxydgemisch ganz auftauengelassen, gut durchgeschüttelt und längere Zeit in einem Thermostaten stehengelassen. Dann wird das gewogene Pyknometer *P*, das ebenfalls mit einem vorzüglichen Schliff auf das Schenkelsystem eingepaßt ist, aufgesetzt, und durch rasches Drehen um 180° die Flüssigkeit in das Pyknometer einfließen gelassen. Das Pyknometer wird dann durch einen langen Schliffstöpsel geschlossen und gewogen. Es wird darauf nacheinander in drei Bäder konstanter Temperatur 0° , $12,5^\circ$ und $25,0^\circ$ jedesmal etwa 1 Stunde lang gestellt und der Meniskus abgelesen. Der Raum über der Lösung ist so klein, daß die für die Einstellung des Druckgleichgewichtes bei den verschiedenen Temperaturen herangezogenen Lösungsbestandteile, die Zusammensetzung der Lösung nicht meßbar beeinflussen können. Nach Division des Gewichtes durch das Volumen ergibt sich die Dichte. Die Korrektur, bezüglich Änderung des Volumens des Pyknometers mit der Temperatur ist mit Verwendung des durchschnittlichen Glasausdehnungskoeffizienten nur für 0° angebracht.¹⁾

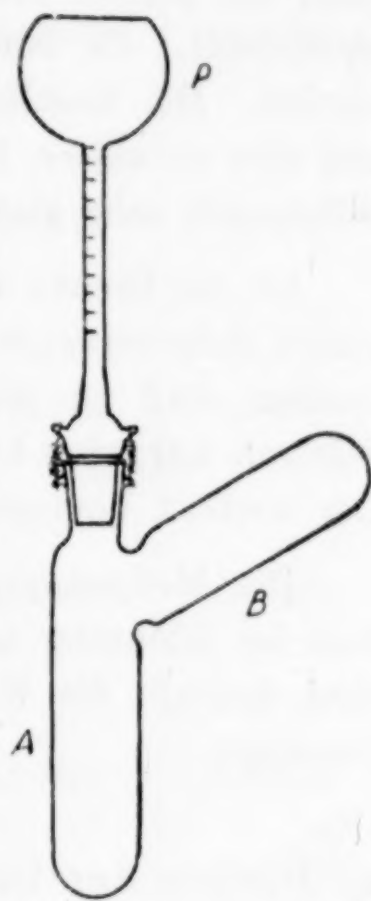


Fig. 1

¹⁾ Bei den zwei anderen Temperaturen fällt die Korrektur in die angegebene Fehlergrenze der Bestimmung hinein.

Im besonderen wäre zu den Dichtebestimmungen des Systems $\text{HNO}_3\text{-NO}_2$ zu sagen, daß für die hohen Dioxydkonzentrationen der Inhalt eines Kölbchens natürlich nicht genügte. Man machte dies dann so, daß zu dem Rest des vorhergegangenen Versuches neues Stickstoffdioxyd hinzugefügt wurde. Nun wurde das noch gekühlte Pyknometer aufgesetzt, gut durchgemischt, dasselbe neuerdings gefüllt, die beiden Teile rasch auseinander genommen und sofort gut verstöpselt. Es konnte dann die Dichtebestimmung durchgeführt werden. Die Restlösung wurde wieder mit neuem Dioxyd versetzt und dies so weiter, bis zur Sättigung fortgesetzt. Diese Operationen ließen sich sehr glatt, ohne irgendwelche Verluste durchführen.

Ist die Dichte einer Lösung des Dioxydes, z. B. in einer 19-normalen Salpetersäure bestimmt worden, so konnte dies so ausgeführt werden, daß zu der absoluten Salpetersäure, nachdem diese ausgefroren war, eine berechnete Menge Wasser dazugegeben worden ist. Der weitere Vorgang blieb dann der gleiche.

Die Meßgenauigkeit der Dichtebestimmungen hängt wesentlich von der Ablesung des Standes des Meniskus im Pyknometer ab. Es sind deshalb die Werte für die Dichtebestimmungen auf $\pm 0,0003$ unsicher.

a) Dichte der Lösung absolute Salpetersäure-Stickstoffdioxyd

Die Dichtebestimmungen der Lösungen $\text{HNO}_3\text{-NO}_2$ erfolgte für zehn verschiedene Konzentrationen. Die Ergebnisse wurden in sehr großem Maßstabe auf Millimeterpapier aufgetragen und die Werte für ganze Gewichtsprocente Dioxyd = (Gew.-% NO_2) aus der gezeichneten Kurve abgelesen. Die Tabelle 1 enthält die Zusammenstellung der bei den drei Temperaturen gefundenen Zahlen.

In der Tabelle steht im angegebenen Temperaturbereich der Temperaturkoeffizient $\Delta d / \Delta t$.

In der letzten Kolonne 55 (Gew.-% NO_2) ist die Lösung gesättigt. Es sind hier zwei flüssige Phasen im Gleichgewicht. Salpetersäure gesättigt mit Stickstoffdioxyd und Stickstoffdioxyd gesättigt mit Salpetersäure. Letztere Phase ist nicht quantitativ in dieser Arbeit untersucht worden. Aus diesem Grunde ist die Dichte der gesättigten Lösung bei den drei Temperaturen weniger genau, auch eine genauere Abschätzung des möglichen Fehlers entzieht sich der

Tabelle 1

Gew.-% NO ₂	0°	12,5°	25,0°	0°—12,5° $\frac{\Delta d}{\Delta t}$	12,5°—25,0° $\frac{\Delta d}{\Delta t}$
0	1,5472	1,5245	1,5018		
1	1,5511	1,5285	1,5062		
2	1,5549	1,5323	1,5105		
3	1,5596	1,5362	1,5150		
4	1,5626	1,5402	1,5193		
5	1,5667	1,5443	1,5235	0,00173	0,00166
6	1,5707	1,5482	1,5276		
7	1,5747	1,5528	1,5320		
8	1,5787	1,5564	1,5361		
9	1,5827	1,5603	1,5403		
10	1,5867	1,5646	1,5443	0,00171	0,00160
11	1,5907	1,5685	1,5486		
12	1,5947	1,5725	1,5525		
13	1,5987	1,5765	1,5566		
14	1,6027	1,5806	1,5606		
15	1,6069	1,5847	1,5645	0,00172	0,00161
16	1,6109	1,5887	1,5683		
17	1,6149	1,5928	1,5722		
18	1,6190	1,5970	1,5760		
19	1,6233	1,6011	1,5800		
20	1,6274	1,6054	1,5838	0,00170	0,00172
21	1,6314	1,6093	1,5872		
22	1,6353	1,6132	1,5910		
23	1,6389	1,6172	1,5947		
24	1,6425	1,6207	1,5982		
25	1,6462	1,6244	1,6015	0,00169	0,00183
26	1,6494	1,6278	1,6047		
27	1,6522	1,6310	1,6077		
28	1,6550	1,6340	1,6106		
29	1,6577	1,6366	1,6134		
30	1,6601	1,6393	1,6160	0,0016	0,0018
31	1,6613	1,6414	1,6181		
32	1,6643	1,6433	1,6200		
33	1,6660	1,6450	1,6216		
34	1,6675	1,6464	1,6232		
35	1,6691	1,6478	1,6245	0,0016	0,0018
36	1,6702	1,6486	1,6253		
37	1,6711	1,6495	1,6264		
38	1,6718	1,6500	1,6268		
39	1,6723	1,6504	1,6272		
40	1,6725	1,6505	1,6273	0,0017	0,0018
41	1,6727	1,6508	1,6270		
42	1,6727	1,6503	1,6265		
43	1,6726	1,6498	1,6257		
44	1,6722	1,6492	1,6249		
45	1,6717	1,6486	1,6238	0,0017	0,0019
46	1,6707	1,6477	1,6225		
47	1,6697	1,6467	1,6212		
48	1,6687	1,6454	1,6196		
49	1,6675	1,6443	1,6176		
50	1,6662	1,6430	1,616	0,0018	(0,0021)
51	1,6647	1,6415	1,614		
52	1,6632	1,6398	1,612		
53	1,6617	1,6378	1,610		
54	1,6597	1,6354	1,608		
55	1,657	1,633	1,605	0,0019	(0,002) Gesätt. Lös.

Beurteilung. Jedenfalls liegt der Sättigungspunkt zwischen 54 und 55 Gewichtsprozenten Dioxyd bei den drei Temperaturen.¹⁾

Messungen der Dichten in dem gleichen System haben, wenn wir von den alten Messungen, ausgeführt durch LUNGE und MARCHLEWSKI²⁾, absehen, PASCAL und GARNIER³⁾ und besonders BOUSFIELD⁴⁾ bestimmt. Die Messungen stimmen jedoch mit den unsrigen nicht überein. Wir verwenden die Angaben für 11° sowie in den I. Crit. T. Bd. 3, S. 133 der genannten Autoren sich vorfinden. Übertragen wir die Werte auf runde Konzentrationen und verwenden wir die Temperaturkoeffizienten, wie sie sich aus den genannten Messungen ergeben, (die übrigens den unseren entsprechen) so findet man, für 12,5° folgende Werte:

(Gew.-% NO ₂)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
I. BOUSFIELD	1,5542	1,5746	1,5936	1,6112	1,6276	1,6414	1,6514	1,6585	1,6609	1,6587
II. Wir . . .	1,5402	1,5646	1,5847	1,6054	1,6244	1,6393	1,6478	1,6505	1,6486	1,6430
Diff. (I—II)	0,0140	0,0100	0,0089	0,0058	0,0032	0,0021	0,0036	0,0080	0,0123	0,0157

Die Werte von BOUSFIELD sind durchweg höher, weit über die Fehlergrenzen unserer Bestimmungen. Der Grund dieser Abweichungen liegt darin, daß dieser Forscher nicht von so reinen Reagenzien ausgegangen ist, wie wir. Seine absolute Salpetersäure enthielt noch, wenn auch wenig, Schwefelsäure und vor allem war das Dioxyd nicht rein, wie angegeben wird, enthielt es Spuren von Stickstofftrioxyd. Die Methoden, die für die Reinigung des Dioxyds angewendet wurden, sind nach unseren Erfahrungen unzureichend, zumal offen damit gearbeitet wurde, was bei uns vollkommen vermieden ist. Lösungen von Trioxyd in Salpetersäure erhöhen nach Erfahrungen, die an anderer Stelle gemacht worden sind, die Dichte und die Abweichungen die in der Tabelle angegeben sind, werden deshalb vollkommen verständlich.

Die Fig. 2 gibt ein anschauliches Bild des Ganges der Dichte mit der Stickstoffdioxydkonzentration. Man sieht, daß trotzdem das spezifisch leichtere Dioxyd der Salpetersäure hinzugefügt wird, die Dichte beinahe geradlinig ansteigt, ein Maximum erreicht und dann abnimmt. Aus diesem Verhalten kann man sicher auf die Bil-

¹⁾ E. BOUSFIELD (a. a. O.) findet für diesen Sättigungspunkt etwa 54,3 (Gew.-% NO₂).

²⁾ E. LUNGE u. E. MARCHLEWSKI, Z. angew. Chem. (1892), 330.

³⁾ E. PASCAL u. E. GARNIER, Bul. soc. chim. 25 (1919), 309.

⁴⁾ E. BOUSFIELD, Journ. chem. Soc. 115 (1919), 45.

dung von Verbindungen in der binären Lösung schließen. Man bemerkt den Punkt des Dichtemaximums im Gebiete von etwa 39 bis 40 Gewichtsprozenten Stickstoffdioxyd, in dem untersuchten Temperaturintervalle. Nimmt man die Bildung einer Verbindung $\text{NHO}_3 \cdot \text{NO}_2$ an, so beträgt der Gehalt an Stickstoffdioxyd in derselben 40 Gewichtsprocente, also genau die Zusammensetzung, welche dem Dichtemaximum entspricht. Derartigen Überlegungen kommt aber bekanntlich nur wenig Gewicht zu.

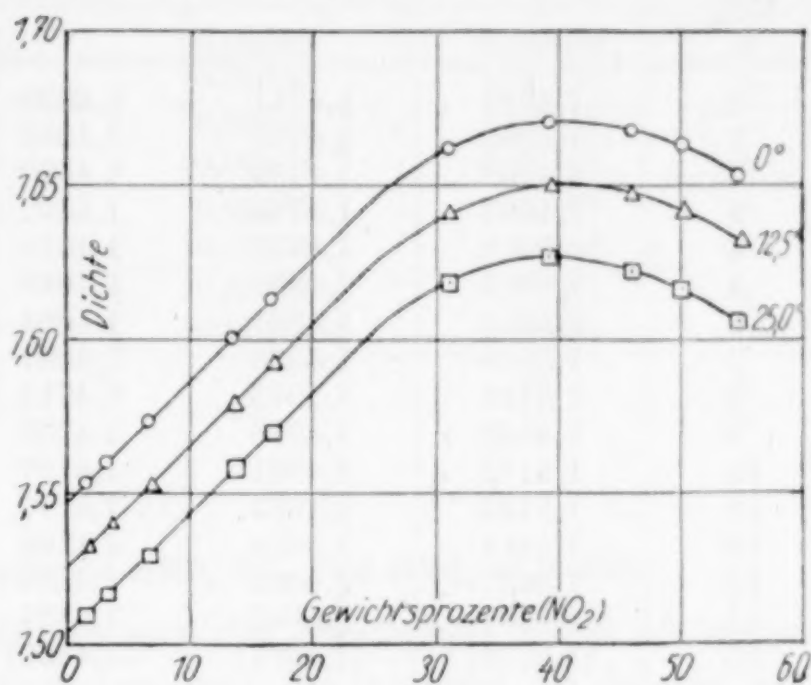


Fig. 2

Bei Zusatz des ebenfalls spezifisch leichteren Wassers zu Salpetersäure tritt jedoch eine Dichteabnahme ein, trotzdem wir auch hier Bildung von Anlagerungsprodukten anzunehmen haben. Die Ursache liegt jedenfalls teilweise darin, daß der Assoziationsgrad des Stickstoffdioxydes im Verhältnis zu Wasser wesentlich kleiner sein muß.¹⁾

b) Dichte der Lösungen 19-normale Salpetersäure-Stickstoffdioxyd

Die Messungen in diesem System $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-NO}_2$ sind ganz analog wie die sub a) angeführten ausgeführt und ausgewertet worden (vgl. Tabelle 2 S. 58).

c) Dichte der Lösungen 16-normale Salpetersäure-stickstoffdioxyd (vgl. Tabelle 3 S. 8)

Es dürfte noch eine Zusammenstellung über die Temperaturkoeffizienten der Dichten nützlich sein (vgl. Tabelle 4 S. 9).

In der Reihe a steht der Temperaturkoeffizient im Bereich 0° bis $12,5^\circ$ unter b der im Bereiche $12,5\text{—}25^\circ$. Man sieht nach jeder Richtung $\rightarrow \downarrow$, eine deutlich ausgeprägte Gesetzmäßigkeit, welche

¹⁾ Es ist z. B. für das Stickstoffdioxyd die Konstante der Eötvös-Gleichung normal, während die des Wassers bekanntlich abnormal ist.

Tabelle 2

Gew.-% NO ₂	0°	12,5°	25,0°	0—12,5° $\frac{\Delta d}{\Delta t}$	12,5—25,0° $\frac{\Delta d}{\Delta t}$
0	1,4918	1,4711	1,4530		
1	1,4940	1,4735	1,4549		
2	1,4962	1,4759	1,4570		
3	1,4987	1,4784	1,4592		
4	1,5014	1,4809	1,4615		
5	1,5041	1,4835	1,4640	0,00159	0,00154
6	1,5070	1,4861	1,4664		
7	1,5098	1,4886	1,4687		
8	1,5124	1,4913	1,4712		
9	1,5149	1,4938	1,4735		
10	1,5172	1,4961	1,4757	0,00163	0,00163
11	1,5193	1,4983	1,4777		
12	1,5214	1,5004	1,4796		
13	1,5227	1,5023	1,4814		
14	1,5256	1,5042	1,4831	0,00165	0,00168
15	(1,5279)	(1,5061)	(1,4850)		

Tabelle 3

Gew.-% NO ₂	0°	12,5°	25,0°	0°—12,5° $\frac{\Delta d}{\Delta t}$	12,5°—25,0° $\frac{\Delta d}{\Delta t}$
0	1,4491	1,4284	1,4096		
1	1,4491	1,4294	1,4105		
2	1,4498	1,4302	1,4115		
3	1,4504	1,4311	1,4126		
4	1,4514	1,4322	1,4137		
5	1,4526	1,4334	1,4152	0,00149	0,00145
6	1,4539	1,4348	1,4168		
7	1,4556	1,4363	1,4186		
8	1,4574	1,4383	1,4204		
9	1,4591	1,4402	1,4222		
10	1,4611	1,4421	1,4238	0,00147	0,00146
11	1,4629	1,4440	1,4255		
12	1,4649	1,4458	1,4272		
13	1,4668	1,4476	1,4288		
14	1,4689	1,4494	1,4306		
15	1,4708	1,4512	1,4323	0,00151	0,00151
16	1,4729	1,4530	1,4340		

es gestattet, den Temperaturkoeffizienten der Dichten für Systeme HNO₃-NO₂ bzw. HNO₃-H₂O-NO₂ bestimmter Zusammensetzung in dem angegebenen Temperatur- und Konzentrationsbereich sehr leicht aus der Tabelle 4 abzuleiten.

Tabelle 4

(Gew.-% NO_2)	$\Delta d/\Delta t$			
	abs. Salpetersäure	19,1 normal	16,0 normal	
0	0,00176	0,00160	0,00159	a
	0,00181	0,00145	0,00150	b
5	0,00172	0,00159	0,00149	a
	0,00166	0,00154	0,00145	b
10	0,00172	0,00163	0,00147	a
	0,00161	0,00163	0,00146	b
15	0,00170	0,00165 ¹⁾	0,00151	a
	0,00172	0,00168 ¹⁾	0,00151	b
20	0,00169	—	—	a
	0,00183	—	—	b

II.

Die Tensionen des Systemes $\text{HNO}_3\text{--NO}_2$ und $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O--NO}_2$

Das Prinzip der Messungen war, die Flüssigkeit selbst als manometrische Substanz zu verwenden, und der Apparat ist diesem entsprechend aufgebaut. Die ungemein aggressive Wirkung der Mischung auf Quecksilber wurde durch den weiteren Kunstgriff, zwischen Lösung und Quecksilber einen Luftpuffer einzuschalten, beseitigt. Dieser konnte in seiner Wirksamkeit noch besonders gesteigert werden, indem man die Lösung, welche sich in einer Kapillare befand, außen unter 0° abkühlte. Die ungemein prompte und rasche Einstellung des Gleichgewichtes bei allen untersuchten Temperaturen, erleichterte ganz wesentlich die Messungen.

Der Apparat zur Messung der Tensionen bestand aus dem Gefäß *A*, an das die Verengungen 1 und 2 und das etwa 20 cm lange Rohr *R*, das zur Führung für den Zertrümmerer *Z* diente, angeschmolzen waren. Das ganze Gefäß hatte etwa 100 cm^3 Inhalt. An die eine Verengung wurde vor Beginn, das Zertrümmerungsrohr *P* für das Dioxyd an die andere der kleine Tropftrichter *T* zum Einfüllen von Salpetersäure und Wasser, angeschmolzen. Das obere Ende von *R*, das ebenfalls in eine Verengung auslief, wurde mit der Pumpe in Verbindung gebracht. Der Boden des Gefäßes *A* war derart konstruiert, daß er durch Heben des Zertrümmerers *Z*, in dem ein Eisenkern eingeschmolzen war, mit einem starken Magneten und Fallenlassen desselben leicht durchschlagen werden konnte. An dem Boden war eine Kapillare von 2 mm lichter Weite angesetzt, die weiter den Bügel *B* und das Steigrohr *S* bildete. Dieses Steigrohr hatte zwei

¹⁾ Genau gültig für 14 (Gew.-% NO_2).

Erweiterungen E_1 und E_2 . E_1 am unteren Ende faßte ungefähr 1 cm^3 , E_2 am oberen Ende hatte etwa 50 cm^3 Inhalt. Die Länge des Steigrohres war 50 cm . Außerdem war es mit einem Kühler K versehen, durch den jeweils eine auf -15° abgekühlte Kochsalzlösung oder Wasserleitungswasser durchgeleitet werden konnte. Zwei Ansätze C_1 und C_2 , am oberen und unteren Ende des Kühlers, in denen Thermo-

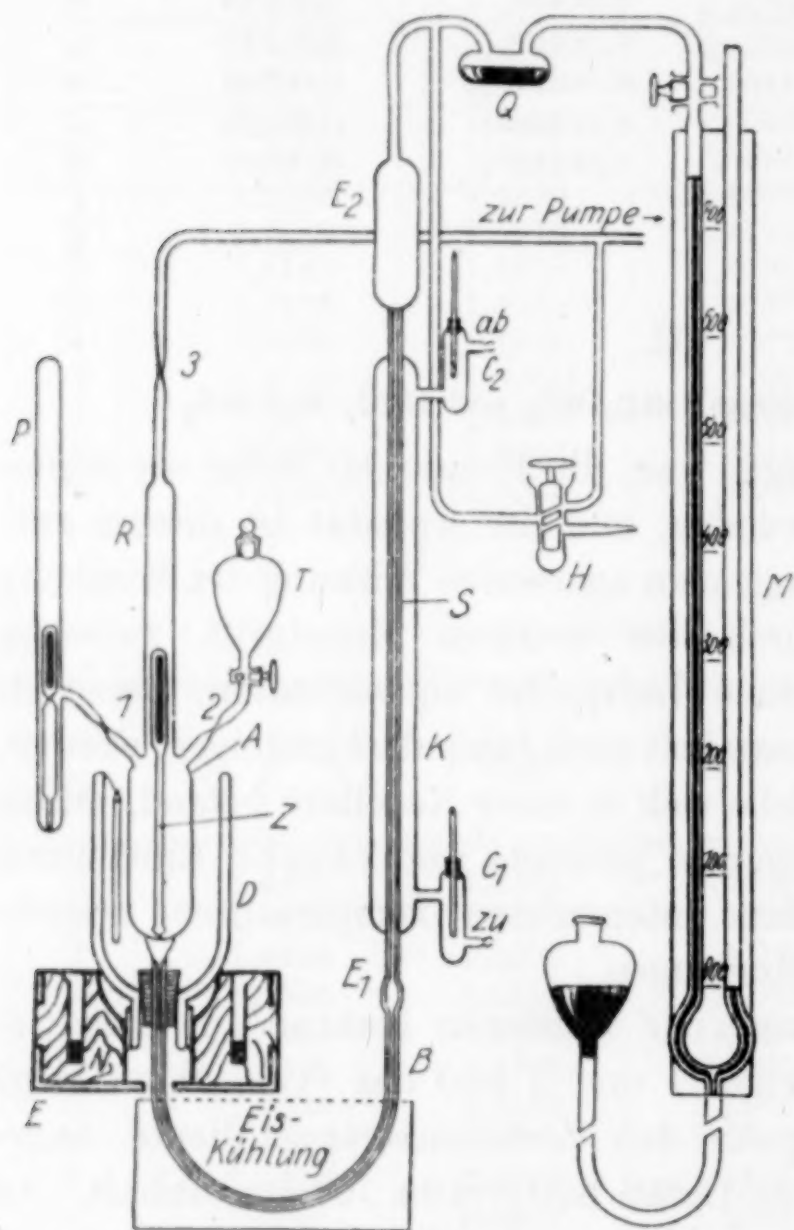


Fig. 3

meter waren, gestatteten die Temperatur der Kühlflüssigkeit abzulesen. Das Steigrohr war einerseits mit dem durch die Quecksilberfalle Q geschützten Manometer M , andererseits mit dem Dreiweghahn H in Verbindung. Der Hahn ermöglichte, die Apparatur entweder mit der Pumpe oder mit der Außenluft in Verbindung zu bringen. Das Manometer hatte Niveauröhr und Kugel und konnte durch einen, am oberen Ende befindlichen Hahn von der übrigen Apparatur abgesperrt werden.

Das Gefäß A war mit einem Gummistöpsel in einem unten offenen Dewargefäß D befestigt und dieses wieder durch einen

Gummischlauch im Holzblock E . Der Holzblock E war aus Eichenholz aus einem Stück gedreht, Durchmesser 16 cm , Höhe 7 cm , und zum Schutze gegen Springen und Werfen mit zwei starken Eisenreifen versehen. Neben der Öffnung für das Dewargefäß war noch ein 50 mm tiefer, 7 mm weiter Nut N ausgedreht, in dem sich Quecksilber befand. In diesen Nut paßte ein 50 cm hoher, etwa 10 cm weiter Glaszylinder, der während des Versuches, nach Abschmelzen von P , T und der Pumpe, nach der Zertrümmerung des Bodens von A , über das Gefäß A geschoben wurde. Der Zylinder konnte dann mit Wasser gefüllt werden, welches zufolge des Quecksilberabschlusses das ganze

Gefäß *A* umgeben konnte. Die Temperatur des Wassers in diesem Zylinder konnte bei Anwendung von Vorsichtsmaßregeln bei $12,5^{\circ}$ ($\pm 0,1$) genügend lange konstant erhalten werden. Weniger leicht war dies bei 25° möglich.

Arbeitsweise: Wir wollen uns ganz kurz fassen. In das Rohr *P* wurde ein gewogenes „Dioxydröhrchen“ und darüber ein in Glas befindlicher weicher Eisenkern eingeschmolzen. Das Dewargefäß wurde mit Kohlensäure-Aceton beschickt und in das Gefäß *A*, durch den Tropftrichter *T* oder direkt, die Salpetersäure eingeführt bzw. eingipettiert. Nachdem der Tropftrichter abgeschmolzen ist, wird „Hochvakuum“ erzeugt und das Dioxyd in *P* außen durch Kühlung auf -80° zum Erstarren gebracht und durch Heben und Fallenlassen des Eisenkerns, mit Hilfe eines Elektromagneten, das Kölbchen zertrümmert. Dioxyd destilliert sehr rasch zum erstarrten Inhalt von *A*. Die Splitter in *P* werden zurückgewogen. Nachdem *P* abgeschmolzen ist, wird mit der Töplerpumpe bis zum Drucke des auf -80° abgekühlten Systems evakuiert, und bei 3 abgeschmolzen. Merkbare Verluste treten bei der Kürze des Evakuierens nicht ein. Das Gemisch läßt man verflüssigen und schüttelt die Lösung durch (der Apparat war soweit elastisch gebaut), fügt in das Dewargefäß Eis und läßt durch den Kühler des Steigrohres *S* eine auf -15° abgekühlte Kochsalzlösung fließen. Der Boden des Gefäßes wird nun zerschlagen (Elektromagnet), worauf die Lösung, deren Tension zu bestimmen ist, durch die Kapillare, den Bügel *B*, in das Steigrohr steigt. Wird der Hahn des Quecksilbermanometers geöffnet, so läßt man durch die mehr als haardünne Spitze des Ansatzes von *H* Luft einströmen, bis der Meniskus im Steigrohr und im Gefäß *A* gleich hoch steht. Die Ablesung am Manometer *M* gibt dann direkt den Gleichgewichtsdruck in mm Hg. Diese Einstellungen wurden mehrere Male wiederholt. Nach Konstanz des Druckes wurde dann die Messung bei einer anderen Temperatur ausgeführt. Sehr häufig wurden die Messungen auch so wiederholt, daß z. B. von 25° wieder auf 0° zurückgegangen wurde; die Einstellungen blieben immer die gleichen. Nach Beendigung der Messungen wurde der Inhalt auf seine Dichte untersucht.

Die Zweckdienlichkeit des Apparates wurde z. B. durch Messungen der Tensionen von Wasser und Benzol in demselben geprüft. Für Wasser z. B. fand man bei 25° der Reihe nach 23,4, 23,2, 23,3 mm, während der exakt gemessene Druck 23,5 mm beträgt. Ebenso genau

stimmten die Messungen an Benzol bei 12,5° und 25,0°. Wir können deshalb die relative Meßgenauigkeit auf $\pm 1\%$ festlegen.

Bei dieser Gelegenheit muß auf eine Diskrepanz der Dampfdrucke der absoluten Salpetersäure hingewiesen werden. In dem Apparat wurden die Drucke sehr sorgfältig hergestellter absoluter Salpetersäure gemessen und folgendes Ergebnis erhalten:

	I	II	Mittel	a	b	c
0°	14,9	15,0	15,0	—	11	14,0
12,5°	30,2	31,5	30,8	25,7	25,8	30,5
25,0°	61,4	62,2	61,8	—	57	61,0

Bei I wurde die Messung so ausgeführt, daß die Salpetersäure in *A* beim Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe zum Sieden gebracht wurde. Bei II wurde nur mit der Töpferlampe gearbeitet.

Diese Drucke stimmen nicht überein mit Messungen von KLEMENC und NAGEL¹⁾ (a), welche dieselben nach einer anderen Methode bestimmten. Ferner besteht deshalb auch Diskrepanz mit den Angaben in den I. Crit. Tab. (b). Die Werte stimmen jedoch vollkommen mit den Angaben von E. BERL und H. SAENGER²⁾ (c) überein, die sich zur Messung eines Glasfedermanometers bedienen.

Wir geben in der folgenden Tabelle 5 S. 13 gleich die auf ganze Gewichtsprocente Dioxyd bestimmte Tensionen, in mm Hg, bei den drei Temperaturen.

In den folgenden Figuren 4—6 S. 13 wird das Zahlenmaterial durch Kurven veranschaulicht.

Zu den angegebenen Werten ist zu sagen, daß dieselben um einen kleinen Betrag korrigiert worden sind. Die ursprünglich in das Gefäß *A* eingefüllte Säurekonzentration erfährt dadurch eine Änderung, daß etwas Stickstoffdioxyd in den Gasraum von *A* getreten ist. Man findet diese Menge q , in Gewichtsprozenten Dioxyd, welche von der ursprünglichen Zusammensetzung (in Gewichtsprozenten ausgedrückt) abzuziehen ist, wenn der Gasraum in *R* stets 80 cm³ gesetzt wird, ungefähr nach der Gleichung

$$q = \frac{5,8}{T} \frac{(p - p')}{q}.$$

Es ist p der Gesamtdruck, p' der Druck der Salpetersäure bei der absoluten Temperatur T in Millimeter Quecksilber und q das Gewicht

¹⁾ E. KLEMENC u. E. NAGEL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **155** (1926), 257.

²⁾ E. BERL u. H. SAENGER, *Monatsh. f. Chem.* (WEGSCHEIDER-Festschrift) **53—54** (1929), 1036.

Tabelle 5
Salpetersäure (absolut)-Stickstoffdioxid

Gew.-% NO ₂	0°	12,5°	25,0°	Gew.-% NO ₂	0°	12,5°	25,0°
0	15,9	31,5	62,1	23	43,7	92,1	193,5
1	19,0	37,2	71,5	24	46,5	97,5	203
2	21,0	42,5	81,5	25	49,2	103,4	213
3	22,8	46,1	88,4	26	52,3	109,8	224
4	24,0	48,9	93,5	27	55,8	116,5	235
5	25,2	51,0	97,9	28	59,2	123,8	248
6	26,1	52,2	100,5	29	63,3	131,7	261
7	27,0	53,6	103,4	30	67,5	140,0	275
8	27,5	53,6	106,0	31	72,0	149,0	290
9	28,0	54,7	108,5	32	76,0	158,5	306
10	28,5	55,8	111,2	33	82,5	168,7	325
11	28,9	57,0	114,2	34	88,3	179,6	345
12	29,3	58,2	118,0	35	94,3	191,5	367
13	30,0	59,7	122,3	36	100,5	204	391
14	30,4	61,5	127,4	37	107,4	217	416
15	31,5	63,5	133,1	38	114,5	231	441
16	32,0	65,8	139,0	39	122,0	245	469
17	33,3	68,5	145,7	40	129,5	259	496
18	34,4	71,5	152,6	41	137,5	273	524
19	36,0	74,8	160,0	42	145,5	288	551
20	37,5	78,5	167,5	43	153,5	302	579
21	39,2	82,5	176,0	44	162,5	317	605
22	41,8	87,3	184,5				

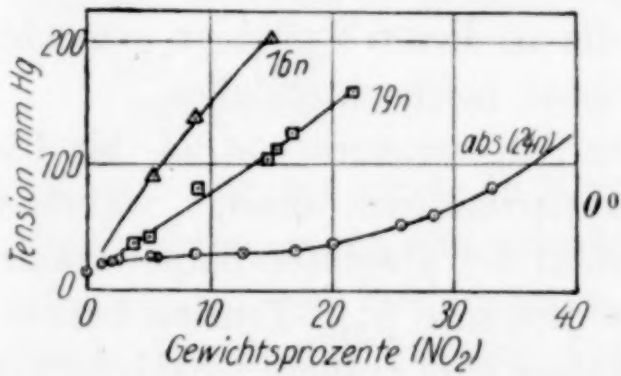


Fig. 4

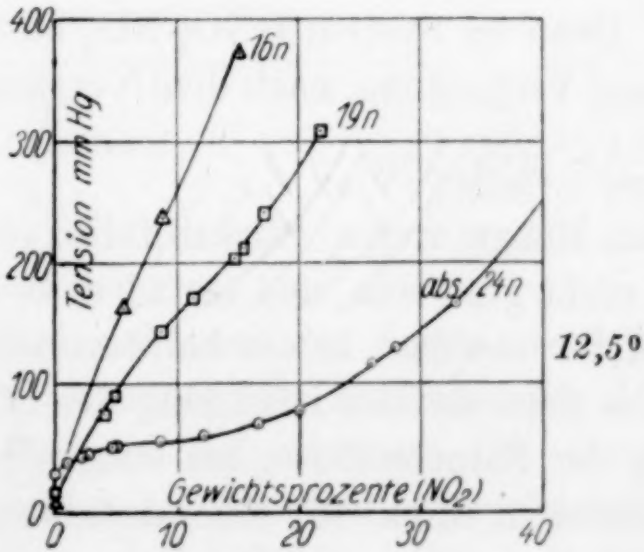


Fig. 5

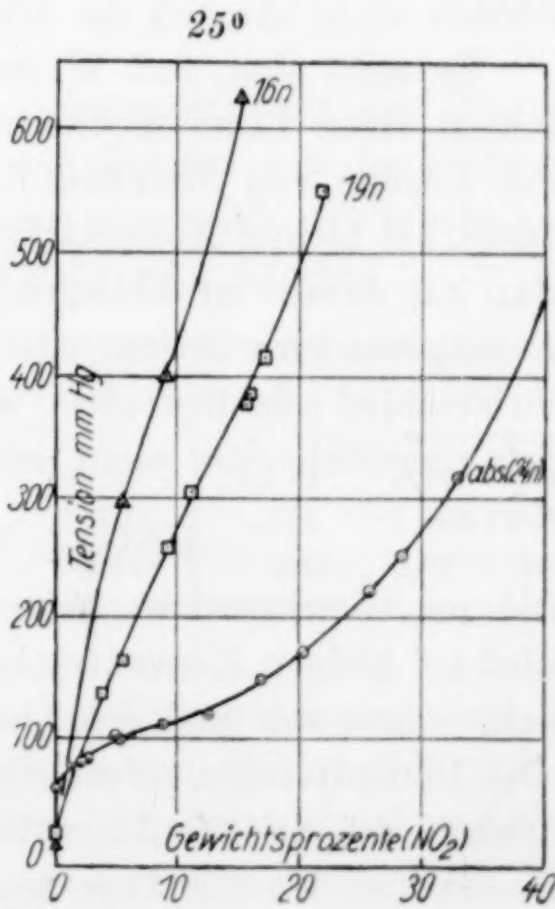


Fig. 6

der Lösung, die in *A* sich befindet. Wie man sieht, ist diese Korrektur klein, sie beträgt bei den höchsten gemessenen Drucken etwa 0,04%.

Mit diesen Korrekturen bereits versehen, wurden die einzelnen Meßergebnisse im großen Maßstabe aufgetragen und aus der Kurve die Tensionen für runde Gewichtsprocente abgelesen.

Zu den untersuchten Systemen haben wir noch eine Bemerkung hinzuzufügen. In den Lösungen des Dioxydes in 19- und 16-normalen Salpetersäuren ist eine Stickoxydtension zu erwarten. Es treffen Wasser und Dioxyd zusammen, so daß vielleicht die Beschreibung des Systems noch durch Angabe der Partialtension des Stickoxyds zu ergänzen wäre. Da es im vorhinein nicht ausgeschlossen ist, daß in dem hochkonzentrierten System die Reaktion



sehr langsam verläuft, kann man die Bedenken haben, ob die angegebenen Werte für die Dichte und der Totaldampfdrucke wirklich Gleichgewichtswerten entsprechen. Dies ist kaum zu bezweifeln. Erstens sind unsere Messungen vielfach, wie schon erwähnt, so wiederholt worden, daß man von den Temperaturen von 25° und darüber auf 0° herunterging, und dieses auch noch mehrere Male wiederholte, was oft viele Stunden in Anspruch nahm. Die Einstellungen blieben stets sehr exakt gleich. Ferner aber schließt dieses Bedenken die vielfach gesammelte Erfahrung aus, die an diesen Systemen gemacht worden sind, nämlich die Gleichgewichte rasch einzustellen.

Es zeigt sich, daß Wasser in der Salpetersäure von 24- bis 16-normal einen kaum meßbaren Wasserpartialdruck anzeigt, während eine Lösung von Stickstoffdioxyd schon bei absoluter Salpetersäure sofort bei kleiner Konzentration eine deutliche p_{NO_2} -Tension besitzt. Man hat daraus zu schließen, daß Wasser eine größere Löslichkeit in Salpetersäure besitzt, als Stickstoffdioxyd, und zwar muß dieser Unterschied sehr bedeutend sein. Denn im System $\text{HNO}_3\text{-NO}_2$ bildet sich sicherlich eine, wenn auch lose, Verbindung, nach dem Vorgange etwa



Die im Gleichgewicht befindliche Menge freien Stickstoffdioxydes wird bei kleinen Konzentrationen nicht groß sein, und trotzdem stellt sich, wegen der geringen Löslichkeit desselben in der Salpetersäure, eine Dioxydtension sofort ein. Aus dem starken Rückgang der Löslichkeit des Stickstoffdioxydes in der Salpetersäure, bei steigendem Zusatz von Wasser, kann man letzterem direkt für Stickstoffdioxyd eine „aussalzende“ Wirkung zuschreiben.

Die Nichtgültigkeit des HENRY'schen Gesetzes für die Löslichkeit von Stickstoffdioxyd in absoluter Salpetersäure. Wir haben die Gleichung

$$l = \frac{p_{\text{NO}_2}}{c_{\text{NO}_2}}$$

zu prüfen. Es stellt p_{NO_2} den Gleichgewichtsdruck in Atmosphären und c_{NO_2} die Molkonzentration des gelösten Stickstoffdioxydes (in 1 Liter Lösung) dar. Man liest am Manometer $P = p_{\text{HNO}_3} + p_{(\text{NO}_2)}$ ab, wenn p_{HNO_3} dem Partialdruck der Salpetersäure über der Lösung und $p_{(\text{NO}_2)}$ den Gesamtdruck des Stickstoffdioxydes über derselben bedeutet. Es ist also

$$P - p_{\text{HNO}_3} = p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$\bar{k} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

Folglich

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{-\bar{k} + \sqrt{\bar{k}^2 + 4\bar{k}(P - p_{\text{HNO}_3})}}{2}$$

Wir prüfen bei 12,5°. Hier ist $\bar{k}_{12,5} = 0,0531$ Atm. Für die Tension p_{HNO_3} in dem System $\text{HNO}_3\text{-NO}_2$ setzen wir die Werte der p_{HNO_3} -Tension fest, die sich bei gleichen Molprozentgehalt an H_2O im System $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ergeben. Man findet folgende Zahlen:

Mol.-% H_2O	0	12,66	22,3	12,5° C
p_{HNO_3} (mm)	25,7	23,6	19,73	

Da wir nur bis etwa 13 Molprozent Stickstoffdioxyd die Prüfung durchführen, sehen wir jedenfalls aus den Zahlen, daß die Differenz $P - p_{\text{HNO}_3}$, von Fehlern in p_{HNO_3} kaum wesentlich beeinflußt sein wird. Wir finden folgende Tabelle. Temperatur 12,5° C.

(Gew.-% NO_2)	1	2	3	5	10
c_{NO_2}	0,332	0,668	1,000	1,674	3,39
Dichte d	1,528	1,532	1,536	1,544	1,564
p_{NO_2}	0,0066	0,0118	0,0149	0,0189	0,0213 Atm.
l	0,0199	0,0177	0,0149	0,0113	0,0063

Man sieht aus der Zusammenstellung, daß l nicht konstant ist. Es ist demnach die Zunahme der Löslichkeit von Stickstoffdioxyd in absoluter Salpetersäure mit steigendem NO_2 -Partialdrucktensionen größer als sie dieser Druckzunahme entsprechen sollte, wenn das HENRY'sche Gesetz gelten würde.

Tabelle 6
19,0 n-Salpetersäure-Stickstoffdioxyd

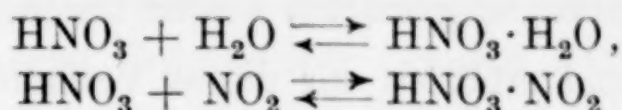
Gew.-% N_2O_4	Tension mm Hg			Gew.-% NO_2	Tension mm Hg		
	0°	12,5°	25,0°		0°	12,5°	25,0°
0	6,9	12,7	23,4	12	96	180	324
1	16	27	50	13	101	191	343
2	25	44	78	14	107	202	362
3	35	59	106	15	113	213	382
4	44	74	135	16	120	225	402
5	53	90	164	17	127	237	425
6	61	105	191	18	135	251	450
7	68	119	217	19	143	265	477
8	75	133	241	20	152	280	504
9	81	146	264	21	161	295	531
10	86	158	285	22	165	311	557
11	91	169	305				

Tabelle 7
16,0 n-Salpetersäure-Stickstoffdioxyd

Gew.-% N_2O_4	Tension mm Hg			Gew.-% N_2O_4	Tension mm Hg		
	0°	12,5°	25,0°		0°	12,5°	25,0
0	—	2,2	—	9	138	244	404
1	17	36	80	10	150	263	434
2	35	68	138	11	161	286	467
3	51	100	190	12	173	308	505
4	67	129	236	13	184	330	547
5	83	157	278	14	195	352	591
6	98	181	313	15	206	372	632
7	111	202	345	16	217	392	672
8	125	223	373				

Es kann noch, wie die Zahlen der Tabellen ausdrücken, die große Löslichkeit des Stickstoffdioxydes in der absoluten Salpetersäure hervorgehoben werden, welche etwas größer als die des Ammoniaks in Wasser ist. Es löst z. B. bei 25° bei einem Gesamtdruck von 1 Atmosphäre ein Volumteil Wasser etwa 620 Volumteile Ammoniak auf, während bei derselben Temperatur 1 Volumteil absoluter Salpetersäure bei einem Gesamtdruck von 0,8 Atm. etwa 590 Volumteile Stickstoffdioxyd löst. Der Grund, warum diese Eigenschaft der absoluten Salpetersäure gegenüber Stickstoffdioxyd führenden Gasen technisch nicht ausgewertet wird, dürfte wahrscheinlich darin liegen, daß die Säure relativ stark flüchtig ist und außerdem die Kosten derselben zu hoch sich stellen, zumal die Frage nach dem Material, in welchem sich dies durchführen ließ, keine leichte ist. Im weiteren dürfte auch der Umstand zu berücksichtigen sein, daß man technisch selten die Gase „trocken“ hat, was zu einer raschen Verminderung der Löslichkeit führen muß.

Ohne im Besitze von Größen zu sein, welche die Affinität der Reaktionen



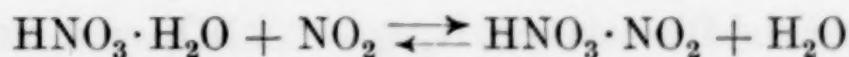
ausdrücken¹⁾, kann man sich vorerst ein Bild über die große Löslichkeit des Stickstoffdioxydes und des Wassers in der Salpetersäure machen. Es ist sicher, daß die in den Gleichungen ausgedrückten neuen Molekelarten sich bilden, und man könnte meinen, daß, sobald die Salpetersäure Wasser bis zu einem gewissen Grade erhält, erstere gebunden wird. Gibt man nun Stickstoffdioxyd hinein, so wird jetzt weniger Stickstoffdioxyd gelöst werden können, da ja ein Teil der Salpetersäure bereits „abgesättigt“ ist. Wir stellen zwei Tabellen zusammen. Die erste für das System mit absoluter Salpetersäure, die zweite für ein solches mit der 19-normalen Salpetersäure als Lösungsmittel.

Tabelle 8

Absolute Salpetersäure- Stickstoffdioxyd					19-normale Salpetersäure- Stickstoffdioxyd			
Gew.-% NO ₂	0	5	0	15	0	5	10	15
Mol HNO ₃ .	24	23,4	22,3	15	19,0	18,2	17,57	16,5
Mol NO ₂ . .	0	1,68	3,40	5,16	0	1,61	3,25	4,90
p _{NO₂}	0	0,019	0,021	—	0	0,051	0,078	(0,095) Atm.

Die Bedeutung der Zahlen ist ohne weiteres verständlich.

Aus dem Vergleiche sieht man sofort ganz klar, daß nämlich durch den einen Bestandteil des Systems, z. B. Wasser, keine „Ab-sättigung“ stattfindet, in der Hinsicht, daß dann entschieden weniger Dioxyd gelöst wird, sondern es bleibt die Löslichkeit ungefähr gleich. In der Tabelle findet man, daß z. B. bei 5 (Gew.-% NO₂) für die Lösung des Dioxydes eigentlich nur etwa vier Mole Salpetersäure zur Verfügung ständen, in Wirklichkeit aber löst sich bei einem etwa zweimal größeren Drucke, die gleiche Anzahl Mole Dioxyd auf. Es folgt mithin, daß für die beiden Partner Wasser und Dioxyd stets die ganze Salpetersäure zur Verfügung steht, die sich nach einem noch unbekannten Verhältnis verteilen, und zwar nach der Gleichung



Diese in der flüssigen Phase bei ihrer Herstellung vor sich gehende Gleichgewichtseinstellung verläuft in einem bestimmten Falle nun

¹⁾ Man wird die Affinität, definitionsgemäß einzeln Null setzen.

nicht besonders rasch, und wir haben zwei voneinander unabhängige Beobachtungen gemacht, welche uns dies erkennen ließen.

a) Das erstmal erfaßten wir dieses Verhalten bei den Dichtebestimmungen. Es zeigte sich nämlich bei 0° , daß die Dichte einer ganz bestimmt zusammengesetzten Lösung davon abhängig war, in welcher Reihenfolge die Reagenzien Salpetersäure, Wasser und Dioxyd zusammengebracht wurden. Als Beispiel führen wir die Messungen an, welche an dem System mit 19,12-normaler Salpetersäure gemacht worden sind. Die Dichtebestimmungen in I (welche identisch mit den in der Tabelle angegebenen sind) sind ausgeführt worden in der Reihenfolge: Salpetersäure, Stickstoffdioxyd und zum Schluß Wasser ($\text{HNO}_3\text{-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$). Die von II hatte die Reihenfolge $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-NO}_2$. Man sieht aus den Tabellen den bestehenden Unterschied Δ , der zwar nicht groß, aber stets positiv ist. Größtenteils ist Δ außerhalb des möglichen Versuchsfehlers.

Gew.-% NO_2		1	3	5	7	10	12	14
0°	I	1,4933	1,4980	1,5034	1,5091	1,5165	1,5207	1,5249
	II	1,4936	1,4988	1,5046	1,5104	1,5175	1,5217	1,5258
	Δ_{0°	0,0003	0,0008	0,0012	0,0013	0,0010	0,0010	0,0009
$12,5^\circ$	I	1,4735	1,4784	1,4835	1,4886	1,4961	1,5004	1,5042
	II	1,4737	1,4789	1,4842	1,4896	1,4971	1,5011	1,5047
	$\Delta_{12,5^\circ}$	0,0002	0,0005	0,0007	0,0010	0,0010	0,0007	0,0005

Die Differenz Δ nimmt mit steigender Temperatur ab, bei 25° ist kein Dichteunterschied mehr feststellbar. Geht man dann mit einer Lösung, die entweder nach I oder nach II hergestellt worden ist, von 25° , wo man sie einige Zeit stehengelassen hat, auf 0° oder $12,5^\circ$ herunter, so zeigt sich nun interessanterweise kein Dichteunterschied mehr. Es hat sich bei der höheren Temperatur das Gleichgewicht eingestellt, welches nun prompt der Temperaturänderung folgt. Das stabile System ist das mit der kleineren Dichte, also dasjenige, welches nach Vorgang I erhalten wird.

Für dieses Verhalten gibt es, wie wir meinen, nur eine Erklärung: Fügt man nämlich zu $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ flüssiges Dioxyd, welches zum größten Teil aus N_2O_4 bestehen wird, so erfolgt bei tiefer Temperatur eine allmähliche Dissoziation, $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, und erst die einfachen Molekeln werden von der Salpetersäure in die Bindung $\text{HNO}_3\cdot\text{NO}_2$ übernommen. Diese allmähliche Dissoziation ist natürlich mit einer Dichteabnahme des Systems verbunden, welche teilweise durch die Bildung der Verbindung gemildert wird.

Gibt man jedoch das flüssige Dioxyd zur absoluten Salpetersäure, so wird jene sofort als einfache Molekel in den Verband aufgenommen, so rasch, daß keinerlei Unterschiede bei den Dichten zu bemerken sind. Es ergibt sich weiter, da das System $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-NO}_2$ einmal die stabile Dichte erlangend, prompt den Temperaturänderungen folgt, daß sich an dem Gleichgewicht in der flüssigen Phase vorwiegend die einfachen Molekel NO_2 beteiligen werden.¹⁾

b) Die langsame Einstellung des Gleichgewichtes im Falle des Vorganges II, beobachtet man in ganz gleicher Weise bei den Messungen des Totaldampfdruckes.

0°, 19,0 n-Salpetersäure

Gew.-% NO_2	1	3	5	7	10	15	20
I	16	35	53	68	86	113	152
II	16	30	43	54	70	103	148
Δ_{10°	0	5	10	14	16	10	4 mm Hg

Auch bei 12,5 ergeben sich Druckdifferenzen in der gleichen Richtung.

Das System II, welches kein Gleichgewicht darstellt, hat den niedrigeren Dampfdruck, entsprechend also dem Umstand, daß die Dissoziation $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ noch nicht vollständig eingetreten ist.

In dem System $\text{HNO}_3\text{-NO}_2$ ist im Gleichgewicht die Menge des gelösten Stickstoffdioxyds pro Gesamtdruckeinheit am größten bei 20 (Gew.-% NO_2), wobei die Konzentration der Salpetersäure etwa 21-normal ist.

12,5° (Gew.-% NO_2)	$\text{NO}_2\text{N}_{\text{HNO}_3}$	Gew.-% NO_2 Gesamtdruck
0	24	0
5	23,4	0,161
10	22,3	0,179
15	21,3	0,236
20	20,9	0,254 Maximum
25	19,3	0,242
30	18,4	0,214

Bei dieser Gelegenheit seien die Formeln angegeben, wie man aus (Gew.-% NO_2) und den Werten für die Dichten, die Normalitäten (Mole in 1000 cm³ Lösung bei t°) für Salpetersäure und für Wasser ausrechnet.

¹⁾ Oder die Geschwindigkeit der Assoziation $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ ist im Verhältnis zur Zeit unserer Dichtebeobachtungen sehr klein.

Ist das Lösungsmittel N_{HNO_3} normale Salpetersäure und ist ihre Dichte bei der Temperatur t^0 gleich d , so ist

$$\frac{1000 d - N_{HNO_3} \cdot 63}{N_{HNO_3} \cdot 63} = z.$$

Hat man eine Lösung von Stickstoffdioxid in dieser N_{HNO_3} normalen Salpetersäure von a (Gew.-% NO_2), und beträgt die Dichte dieser Lösung bei derselben Temperatur t^0 C, d_1 , so ist die Normalität der Salpetersäure in dieser Lösung

$$NO_2 N_{HNO_3} = \frac{(100 - a) d_1 \cdot 10}{63 (z + 1)},$$

und für Wasser (Mole in 1000 cm^3 Lösung)

$$NO_2 N_{H_2O} = \frac{(100 - a) d_1 \cdot 10}{18 \left(\frac{1}{z} + 1 \right)},$$

oder

$$NO_2 N_{H_2O} = \frac{63}{18} z NO_2 N_{HNO_3} = 3,5 \cdot z \cdot NO_2 N_{HNO_3}.$$

Für Rechnungen wichtiger ist die Molarität. Wir betrachten die Salpetersäure als Lösungsmittel, dann ist die Molarität m_2 , m_3 , die Anzahl Mole Wasser bzw. Stickstoffdioxid in 1000 g Salpetersäure.

$$m_1 = \frac{1000}{63} = 15,9 \quad m_3 = \frac{1000}{18} z \quad m_2 = \frac{1000 \cdot a (z + 1)}{(100 - a) 46}.$$

Daraus findet man sofort die Molenbrüche N_1 , N_2 z. B. für Stickstoffdioxid N_2

$$N_2 = \frac{m_2}{15,9 + m_2 + m_3}$$

usw.

Partielle spezifische Volumina und partielle molare Volumina in der Abhängigkeit von den (Gew.-% NO_2) bzw. dem Molenbruch Stickstoffdioxid

Die in der Überschrift genannten Größen sind nach der Methode der Achsenabschnitte bestimmt worden.

a)

Gew.-% NO_2		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Spezifisches Vol. der Salpetersäure	0°	0,646	0,646	0,646	0,646	0,646	0,636	0,627	0,615	0,600	0,588
	12,5°	0,656	0,656	0,657	0,655	0,654	0,650	0,637	0,621	0,606	0,593
	25°	0,666	0,666	0,666	0,663	0,661	0,655	0,647	0,629	0,612	0,596
Spez. Vol. d. Stickstoffdioxides	0°	0	0,486	0,486	0,486	0,486	0,521	0,545	0,570	0,594	0,611
	12,5°	0	0,470	0,470	0,491	0,491	0,506	0,548	0,580	0,605	0,622
	25°	0	0,479	0,479	0,495	0,508	0,528	0,550	0,589	0,619	0,640

b) Partielle molare Volumina \bar{v}_1 , \bar{v}_2 der Salpetersäure bzw. des Stickstoffdioxides in der Abhängigkeit vom Molenbruch Stickstoffdioxid N_2

N_2		0	0,0676	0,132	0,195	0,255	0,310	0,366	0,421	0,477	0,529
\bar{v}_1	0°	40,7	40,7	40,7	40,7	40,7	40,1	39,5	38,8	37,6	37,0
	12,5°	41,3	41,3	41,3	41,2	41,2	40,9	40,1	39,1	38,2	37,8
	25°	42,0	42,0	42,0	41,8	41,6	41,3	40,8	39,6	38,6	37,5
\bar{v}_2	0°	0	22,4	22,4	22,4	22,4	24,0	25,1	26,2	27,3	28,1
	12,5°	0	21,6	21,6	21,6	21,6	23,3	25,2	26,7	27,8	28,7
	25°	0	22,0	22,0	22,8	23,4	24,3	25,3	27,1	28,5	29,5

Man kann auf Grund der Kenntnisse der Partialvolumina der einzelnen Bestandteile aus den ihnen entsprechenden Partialdrucken p_{HNO_3} , p_{NO_2} einiges über die Änderungen derselben aussagen, wenn der über dem System befindliche Druck P (Grundzustand) geändert wird. Es gilt die bekannte Gleichung

$$\frac{\partial \ln p_1}{\partial P} = \frac{\bar{v}_1}{RT},$$

wenn wir für die Partialdrücke noch die Gültigkeit der Gasgesetze in Anspruch nehmen dürfen. Die Gleichung gilt für eine bestimmte Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur des Systems. In dem vorliegenden Falle hat man die zwei Gleichungen

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln p_{\text{HNO}_3}}{\partial P} &= \frac{\bar{v}_1}{RT} \\ \frac{\partial \ln p_{\text{NO}_2}}{\partial P} &= \frac{\bar{v}_2}{RT}.\end{aligned}$$

Integrieren wir diese zwischen den Drucken P' und P , so erhält man

$$\begin{aligned}\ln \frac{p'_{\text{HNO}_3}}{p_{\text{HNO}_3}} &= \frac{\bar{v}_1}{RT} (P' - P) \\ \ln \frac{p'_{\text{NO}_2}}{p_{\text{NO}_2}} &= \frac{\bar{v}_2}{RT} (P' - P),\end{aligned}$$

oder

$$\frac{\left(\frac{p'_{\text{HNO}_3}}{p_{\text{HNO}_3}}\right)}{\left(\frac{p'_{\text{NO}_2}}{p_{\text{NO}_2}}\right)} = e^{\frac{P' - P}{RT} (\bar{v}_1 - \bar{v}_2)}.$$

Wie man aus der Tabelle sieht, ist in dem untersuchten Konzentrations- und Temperatur-Bereich bei einer bestimmten Zusammensetzung immer

$$\bar{v}_1 > \bar{v}_2.$$

Ist nun $P' > P$, d. h. erhöht man den Druck über dem im Gleichgewicht befindlichen System, so gibt die Gleichung, daß das Verhältnis des neuen Partialdruckes der Salpetersäure pro Druckeinheit, beim Drucke P (Grundzustand), zum neuen Partialdruck des Dioxydes pro Druckeinheit, beim Druck P , größer wie Eins ist. Es heißt dies also, wenn durch das System ein inertes, unlösliches Gas vom Druck P' streichengelassen wird, so wird mehr Salpetersäure im Verhältnis zu Stickstoffdioxyd übergeführt, als dies der Fall wäre, wenn es beim Drucke P durchstreichen würde. Vermindert man den Druck, daß

also $P' < P$ ist, so sieht man, daß nun mehr Stickstoffdioxid im Verhältnis zu Salpetersäure übergeführt wird, als diese beim Druck P der Fall ist. Wie der Ausdruck der e -Potenz zeigt, wird dieses Verhalten erst bei Druckunterschieden von der Größenordnung 10^2 merklich von Eins verschieden, so daß praktisch kaum eine diesbezügliche Auswertung der geschilderten Gesetzmäßigkeit zu erwarten ist.

Zusammenfassung

Es wird die Dichte des Systems $\text{HNO}_3\text{-NO}_2$, und in zwei Fällen die im System $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-NO}_2$ bei 0° , $12,5^\circ$ und $25,0^\circ$ gemessen. Das Ergebnis läßt auf eine Bindung des Dioxides durch die Salpetersäure schließen.

In den gleichen Systemen wurde bei denselben Temperaturen die die Totdampfdruckkurven bestimmt.

Für die Partialtension p_{NO_2} gilt nicht das HENRY'sche Gesetz. Die Löslichkeit des Dioxides ist in der absoluten Salpetersäure groß, gleich etwa der des Ammoniaks in Wasser. In der Lösung hat man die Einstellung des Gleichgewichtes $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$ anzunehmen, welches rasch den Temperaturänderungen folgt. Die Dissoziation von N_2O_4 vollzieht sich im System mit Wasser relativ langsam, in der absoluten Salpetersäure viel rascher.

Es werden die partiellen spezifischen und molaren Volumina in dem System $\text{HNO}_3\text{-NO}_2$ bestimmt, da ihre Kenntnis mitunter von praktischer Bedeutung sein kann.

Wien, Universität, I. Chemisches Laboratorium, Anorganische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1930.

Die Abhängigkeit der Knallgaskatalyse von der Katalysatormenge

Von C. KRÖGER

Mit 10 Figuren im Text

Im allgemeinen werden bei der Katalyse in homogenen Systemen die reagierenden Mengen der einzelnen Komponenten nur von der Temperatur und dem Druck, nicht aber von der Menge des angewandten Katalysators abhängen. Anders dagegen in heterogenen Systemen, in denen der Reaktionsverlauf durch die Größe der wirksamen Oberfläche des Katalysators bestimmt wird. Infolgedessen wird das Gleichgewicht einer heterogenen katalytischen Gasreaktion auch noch abhängig sein vom Mischungsverhältnis der Komponenten, der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches und auch von der Katalysatormenge.

Da bei reinen Adsorptionskatalysatoren die Größe der wirksamen Oberfläche durch die Zahl der aktiven Zentren gegeben ist, so wird die umgesetzte Menge mit der Katalysatormenge zunehmen und zwar wird diese Zunahme verschieden sein, je nachdem ob nur die Ausgangsgase oder auch das Reaktionsprodukt adsorbiert werden, ferner auch davon, ob diese Adsorption stark oder schwach ist.

Bei Katalysatoren, die in erster Linie chemisch wirken, wird die umgesetzte Gasmenge abhängig sein von der Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit der bei der Katalyse entstehenden Zwischenverbindung und dem Mischungsverhältnis der neu entstandenen Verbindung mit dem ursprünglichen Katalysator.

Der Einfluß der Katalysatormenge auf den Umsatz bei heterogenen katalytischen Gasreaktionen ist noch nicht systematisch untersucht worden. Daß ein solcher besteht, geht auch aus den Versuchen von G. TAMMANN¹⁾ hervor, der zeigen konnte, daß die Temperatur des Beginns der Knallgaskatalyse an Drahtspiralen von Pd- und Pd-Legierungen mit der Länge dieser Spiralen abnimmt.

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920), 94.

Die folgenden Versuche über die stille Vereinigung von reinem, unverdünnten Knallgas $[2\text{H}_2 + \text{O}_2]$ sind nun mit solchen Katalysatoren vorgenommen, die

1. ein ausgeprägtes Adsorptionsvermögen für Sauerstoff aufweisen wie das Silber (Adsorptionskatalyse);
2. überwiegend chemisch wirksam sind, bei denen die Adsorption gegenüber der Bildung von Zwischenverbindungen (Oxyden) zurücktritt. Die Katalyse an Antimon, Nickel, Kupfer, Nickel- und Kupferoxyd wird durch die abwechselnde Oxydation und Reduktion des Katalysatormetalls bedingt.

1. Die Vereinigung am Silberkontakt

Die Vereinigung von unverdünntem Knallgas an Platinasbest und Platinmohr vollzieht sich mit so großer Geschwindigkeit, daß eine gleichmäßige Ableitung der entstehenden Reaktionswärme nicht mehr möglich ist, so daß oft Explosionen unvermeidbar sind. Hingegen bleibt am Silberkontakt zwischen 100 und 400° die Geschwindigkeit der Wasserbildung stets unterhalb der der Explosion, selbst bei vollkommenem Umsatz.

Die Versuchsanordnung war so gewählt, daß das aus dem Knallgasentwickler austretende, über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknete Knallgas stets mit derselben Geschwindigkeit den Katalysator passierte. Die durch die Vermehrung des Katalysators bedingte Stauung des Gases ruft vor dem Katalysator eine entsprechend geringe Drucksteigerung hervor, so daß stets die der elektrischen Strommenge entsprechende Knallgasmenge durchtritt. Das Knallgas wurde durch einen Strom von 0,8 Amp. aus Natronlauge (20%) zwischen Nickelelektroden entwickelt. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug demnach $= 8,35 \text{ cm}^3$ pro Minute.

Das Kontaktrohr hatte die in Fig. 1 wiedergegebene, doppelt U-förmig gebogene Gestalt mit einem inneren Durchmesser von

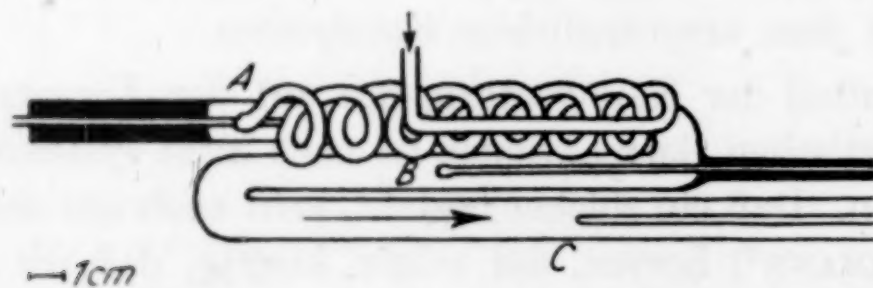


Fig. 1

12 mm. An den Stellen A, B und C waren Thermoelemente angebracht, die die Temperatur im Katalysator (B) und die des Gases

Trägt man die erhaltenen prozentualen Ausbeuten Y in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so erhält man eine Schar von Kurven, wie sie in Fig. 2 wiedergegeben sind.

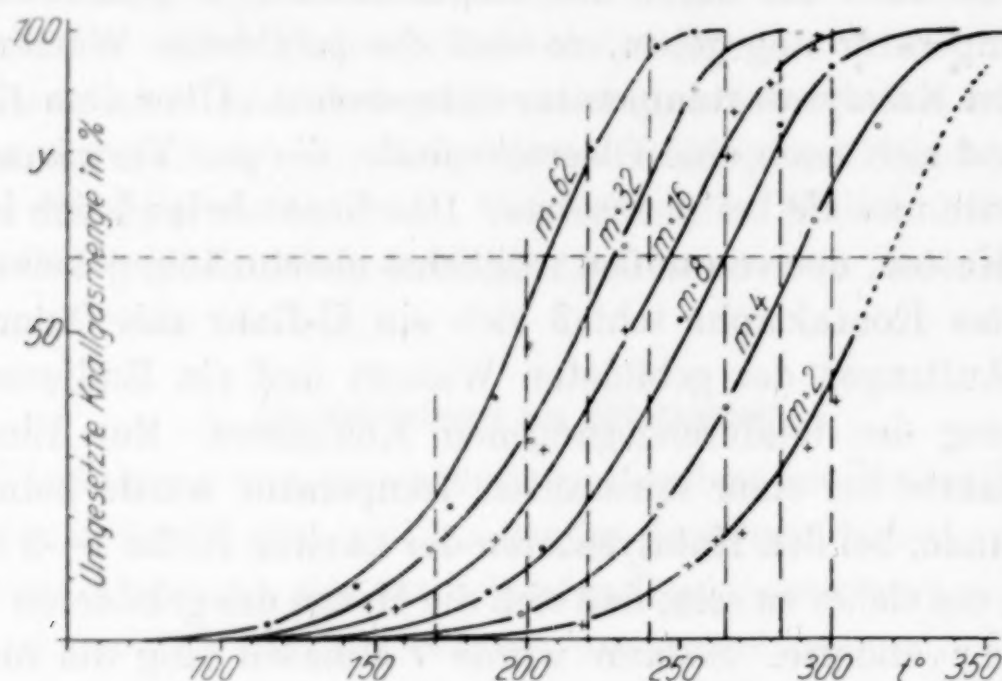


Fig. 2

Aus dem Diagramm ist zu ersehen, daß

1. Mit steigender Temperatur der Umsatz erst langsamer, dann schneller zunimmt, um dann bei hohen Ausbeuten wieder langsamer zuzunehmen;

2. mit steigender Katalysatormenge die Kurven zu niedrigeren Temperaturwerten hin verschoben werden.

Diese Abhängigkeit kann nicht, auch nicht bei den folgenden Katalysatoren, dadurch erklärt werden, daß mit zunehmender Katalysatormenge die Verteilung der Reaktionswärme erschwert wird und dadurch die Temperatur des Katalysators der des Thermoelementes voraneilt; denn folgende Gründe sprechen dagegen:

1. Ist Silber ein sehr guter Wärmeleiter;
 2. liegt das Thermoelement in der Kontaksubstanz;
 3. besteht dieselbe Abhängigkeit auch bei geringen Umsätzen, bei denen die entstehende Reaktionswärme nur sehr gering ist. Beim Nickeloxyd ist sie sogar für geringe Umsätze größer als bei höheren Umsätzen;

4. müßte dann diese Abhängigkeit eine allgemeine Eigenschaft sein und für alle Stoffe zutreffen. Dies ist aber nicht der Fall, wie die Versuche am Antimon- und Kupferoxydkontakt zeigen werden.

Die gefundenen Tatsachen lassen sich vielmehr wie folgt deuten: Da bei heterogenen Gasreaktionen ein Umsatz nur zwischen solchen Molekülen oder Atomen stattfindet, die an der Katalysatoroberfläche adsorbiert sind, so wird die umgesetzte Menge durch die Größe der durch die adsorbierten Gase beanspruchten Flächenräume bestimmt sein. Für die Knallgaskatalyse am Silberkontakt haben A. F. BENTON und J. C. ELGIN¹⁾ gezeigt, daß die gebildete Wassermenge unabhängig vom Sauerstoffdruck ist, dagegen proportional dem Wasserstoffdruck und der von adsorbiertem Wasser freien Katalysatoroberfläche. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird also durch das gebildete Wasser verzögert. Wasserstoff wird vom Silber kaum adsorbiert, Sauerstoff dagegen stark und nahezu unabhängig vom Druck und der Temperatur. Das Wasser wird von einer sauerstofffreien Silberoberfläche nur wenig adsorbiert, viel stärker dagegen, wenn die Oberfläche mit adsorbiertem Sauerstoff bedeckt ist. Daraus ergibt sich, daß der Mechanismus der Knallgasvereinigung am Silberkontakt abhängt von den Stößen der H_2 -Moleküle auf die adsorbierten, von adsorbiertem Wasser freien Sauerstoffatome. Die Reaktionsgeschwindigkeit muß also unter sonst gleichen Umständen um so kleiner sein, je größer der von den Wassermolekülen bedeckte Oberflächenanteil ist.

Wird dieselbe Knallgasmenge unter Einhaltung der sonstigen Versuchsbedingungen über eine größere Menge des Silberkatalysators geleitet, so muß die umgesetzte Knallgasmenge zunehmen, da die Mengenvermehrung eine Steigerung der freien wirksamen Oberfläche zur Folge hat, und zwar müßte sie linear proportional zunehmen, wenn keine Verminderung der wirksamen Oberfläche durch die Adsorption des gebildeten Wassers eintreten würde. Da dies aber der Fall ist, steigt die Ausbeute Y langsamer an. Dieser vergiftende Einfluß des Reaktionsproduktes ist aus der Fig. 3 gut zu ersehen, die die Abhängigkeit der umgesetzten Knallgasmenge von der Katalysatormenge wiedergibt. Die gestrichelten Kurven der Fig. 3 werden erhalten, wenn man in Fig. 2 durch die entsprechenden Temperaturen Parallelen zur Y -Achse zieht und die Schnittpunkte mit den Kurven in Abhängigkeit von der Katalysatormenge aufträgt.

Denkt man sich die ganze Länge der Katalysatorschicht in einzelne Raumelemente (dm) unterteilt, so wird die nur mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche in den einzelnen Raumelementen um so mehr abnehmen,

¹⁾ H. F. BENTON u. J. C. ELGIN, Journ. Am. Chem. Soc. 48 (1926), 3027; 51 (1929), 7—18.

je weiter sie von der Eintrittsstelle des Knallgases entfernt sind, da die mit H_2O bedeckte Oberfläche zunimmt. Die in einem bestimmten Raumelement von H_2O bedeckte Oberfläche wird proportional dem Wasserdampfdruck sein, also der bis dahin gebildeten Wassermenge.

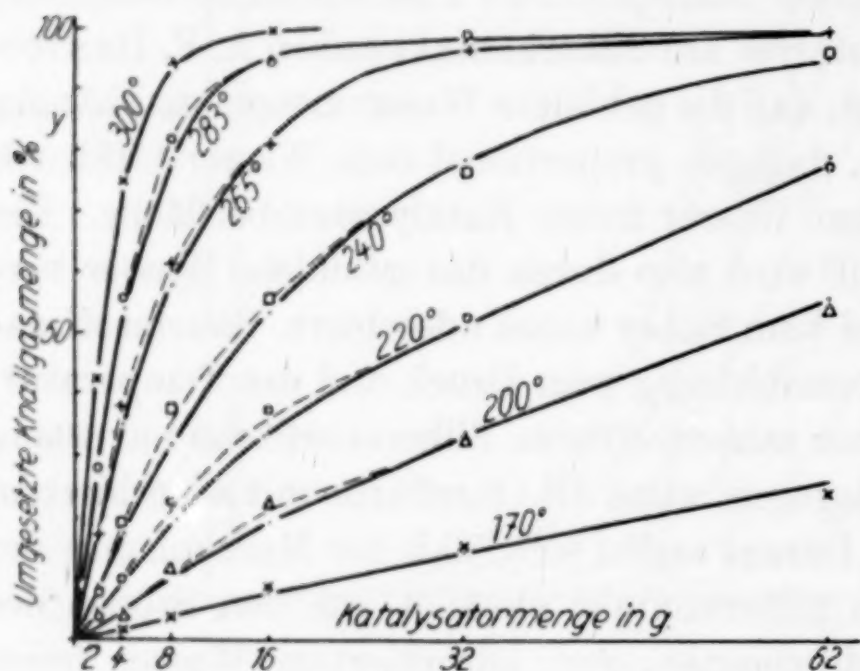


Fig. 3

Die in einem gewissen Raumelement durch Wasserbedeckung weiter verlorengelassene wirksame Oberfläche ist der in dem Raumelement umgesetzten Knallgasmenge proportional, die ein Bruchteil k der an dieser Stelle überhaupt vorhandenen Knallgasmenge ist. Setzt man die Knallgasmenge an

der Eintrittsstelle $= 100$, dann ist nach dem Durchströmen des ersten Raumelementes dm die Knallgasmenge $(100 - Y)_{dm}$ vorhanden, die kleiner als 100 ist, und die man dadurch erhält, daß man von 100 das k -fache pro Raumeinheit abzieht.

Es ist also:

$$(100 - Y)_{dm} = 100 (1 - k \cdot dm)$$

und nach m Raumeinheiten

$$(100 - Y) = 100 (1 - k \cdot dm)^{m/dm}.$$

Der Ausdruck $(1 - k \cdot dm)^{m/dm}$ ist der Grenzwert der Funktion

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left[\left(1 - \frac{1}{n} \right)^n \right]^{k \cdot m}$$

$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{n} \right)^n$ ist $= e^{-1}$. Wir erhalten also für die Knallgasmenge über der Katalysatormenge m

$$(100 - Y) = 100 \cdot e^{-k \cdot m}$$

oder logarithmiert

$$\log \frac{100}{100 - Y} = k' \cdot m. \quad (1)$$

Die Konstante k' ist temperaturabhängig und zwar gilt

$$k' = \alpha \cdot e^{\beta t} \quad \alpha = 8,24 \cdot 10^{-6}, \beta = 0,0327 \quad (2)$$

(1) und (2) kombiniert ergeben

$$\log \frac{100}{100 - Y} = \alpha \cdot m e^{\beta t} \quad (3)$$

logarithmiert

$$\log \left(\log \frac{100}{100 - Y} \right) = \varepsilon t + \log \alpha \cdot m, \quad \varepsilon = 0,01418.$$

Setzt man in Gleichung (3) $m = 0$, so wird $Y = 0$; für $m = \infty$ folgt $\frac{100}{100 - Y} = \infty$; $Y = 100$.

Die nach vorstehender Gleichung errechneten Y -Werte stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den gefundenen Werten. Die stark ausgezogenen Kurven der Fig. 3 geben diese berechneten Y -Werte in Abhängigkeit von der Menge m wieder. Die maximale Abweichung von den gefundenen Werten (gestrichelte Kurven der Fig. 3) beträgt $Y\% - 8$, die mittlere Abweichung etwa $Y\% - 2$.

Daß bei Katalysatormengen zwischen 4 und 16 g die gefundenen Y -Werte etwas größer sind als die berechneten, mag darauf zurückzuführen sein, daß bei der gewählten Strömungsgeschwindigkeit bei diesen Mengen die Adsorption des Wassers am Silberkontakt nicht proportional dem Druck, des gebildeten Wassers erfolgt, die mit H_2O bedeckte Oberfläche somit kleiner ausfällt. Es ist anzunehmen, daß bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten, bei denen sich das Adsorptionsgleichgewicht infolge der längeren Berührungsdauer besser einstellen kann, die geringen Abweichungen der gefundenen von den berechneten Y -Werten verschwinden werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Ausbeute Y bei konstanter Katalysatormenge m ergibt sich durch Umformung der obigen Gleichung (3) zu

$$t = a \cdot \ln \left(\ln \frac{100}{100 - Y} \right) - b;$$

wo a und b Konstante sind.

Setzt man den zweiten Differentialquotienten dieser Funktion = Null, so findet man den Wendepunkt der Temperatursausbeute Kurven bei $Y = 63,2$ (vgl. Fig. 2), d. h. bis zu diesem Wert wird die proz. Ausbeute Y der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechen.

Da nun auch bei heterogenen Gasreaktionen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur durch die ARRHENIUS'sche Gleichung¹⁾ wiedergegeben wird, so muß die Ab-

¹⁾ C. N. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme. Deutsch von E. PIETSCH u. G. WILKE, Leipzig 1928, S. 33, 90, 161 f.; vgl. auch LEWIS, Journ. Chem. Soc. 113 (1918), 471.

hängigkeit der Ausbeute Y von der absoluten Temperatur T bis zu dem Y -Wert des Wendepunktes der Gleichung:

$$\ln Y = \frac{-q}{R T} + C$$

folgen.

Das trifft auch zu. Trägt man für die entsprechenden Katalysatormengen m die Logarithmen der nach Gleichung (3) errechneten Y -Werte in Abhängigkeit von $1/T \cdot 10^3$ auf, so erhält man die in Fig. 4 wiedergegebenen Geraden, deren Neigungswinkel gegen die $1/T$ -Achse mit wachsenden Werten für m abnimmt.

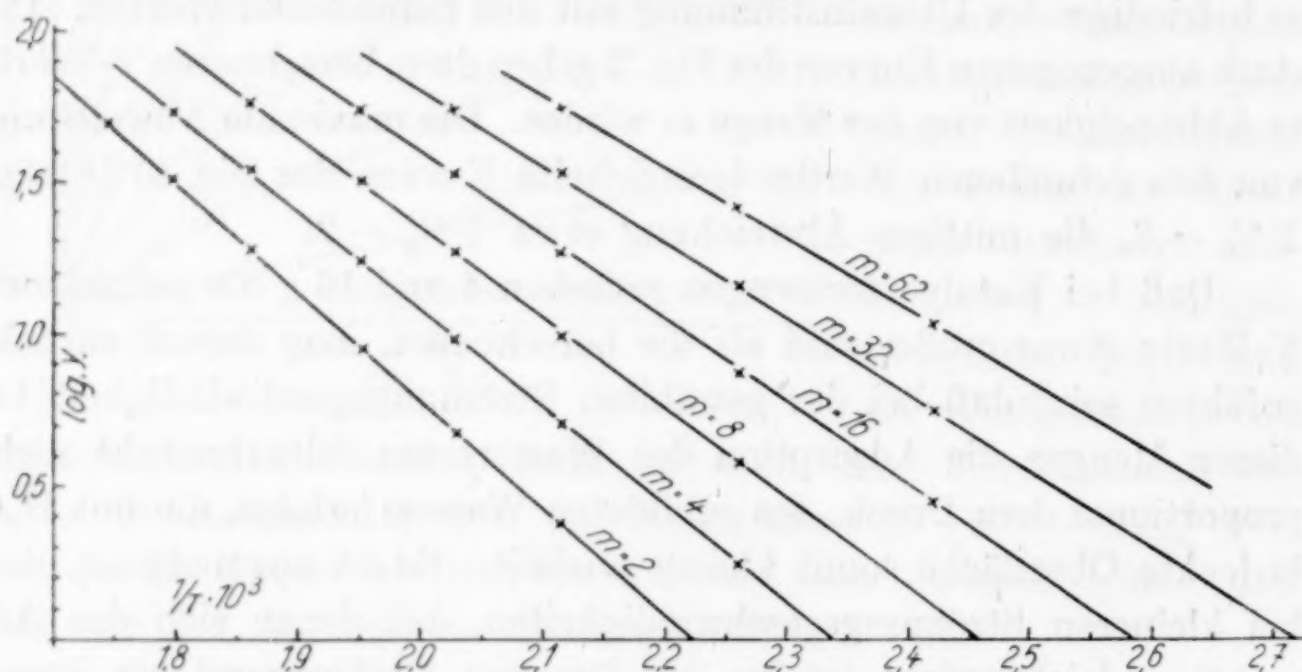


Fig. 4

Multipliziert man den tg des Neigungswinkels dieser Geraden mit $-4,58$, so erhält man die Aktivierungswärme q , deren Werte mit der Katalysatormenge m variieren, und zwar nimmt q mit zunehmender Katalysatormenge m ab, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

m	q kcal
2	16,1
4	14,5
8	13,48
16	12,4 $\rightarrow (11,7 \sim 12,5)$
32	11,65
62	10,8

Die Zahlen stehen in guter Übereinstimmung mit der von BENTON und ELGIN¹⁾ zu 12,12—12,98-kcal ermittelten Aktivierungswärme

¹⁾ A. F. BENTON und J.C. ELGIN, Journ. Am. Chem. Soc. 48. II (1926), 3038.

an einem Silberkontakt von 11,72 g. Ihre Werte variierten mit der angewandten Strömungsgeschwindigkeit.

2. Antimon

Die an verschiedenen Antimonmengen gebildeten prozentualen Wassermengen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Das als Katalysator benutzte Antimon „Kahlbaum“ war fein gepulvert und von einer mittleren Korngröße von 0,02—0,2 mm.

Tabelle 2

m = 8 g		m = 16 g		m = 32 g	
t°	Y%	t	Y	t	Y
185	0	204	0	238	3,05
256	5,76	275	9,52	295	11,4
331	25,9	358	42,35	345	29,8
				370	50,1

Wie aus Fig. 5 zu
ersehen ist, liegen die
Werte für log Y in Ab-
hängigkeit von 1/T für
die verschiedenen Kata-
lysatormengen inner-
halb der Fehlergrenzen
auf einer Geraden. Ein
Einfluß der Menge ist
also hier nicht vorhan-
den. Daraus müssen wir
folgern, daß Antimon
weder Wasserstoff noch Sauerstoff in nennenswertem Maße adsorbiert.
Daß hier jedoch noch eine chemische Katalyse vorliegt, erkennt man,
wenn man die Werte der Tabelle 2 mit denen der Tabelle 3a und b
vergleicht.

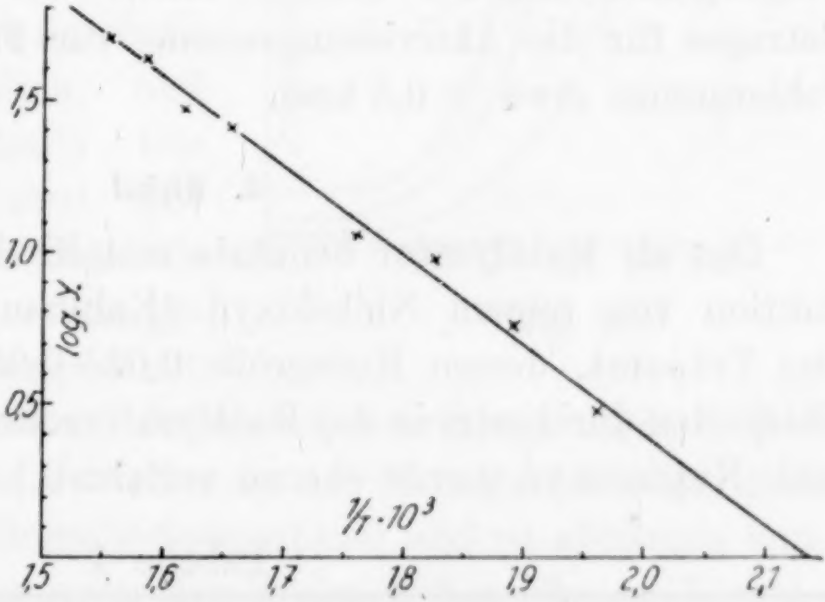


Fig. 5

Tabelle 3

a				b					
Umgesetzte Knallgasmenge an einem Kaolinkontakt				Wasserbildung in Glasröhren					
t°	330	300	270	555	565	575	585	595	605
Y%	3,5	1,5	0,5	9,7	15,9	21,4	27,1	32,0	35,4

Tabelle 3b gibt die von MITSCHERLICH¹⁾ festgestellte stille Ver-
einigung von ruhenden, unter vermindertem Druck (230 mm) stehenden

1) A. MITSCHERLICH, Z. anorg. u. allg. Chem. 98 (1916), 159—161.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 194.

Knallgas wieder. Die Werte sind auf einen Druck von 760 mm umgerechnet, da die Wasserbildung bei MITSCHERLICH's Versuchen linear mit dem Druck ansteigt. Tabelle 3a gibt die von J. JOANNIS¹⁾ gefundene Knallgasvereinigung an einem bei 110° getrockneten Kaolinkontakt (4,45 g) unter vergleichbaren Versuchsbedingungen.

Die am Antimon umgesetzten Knallgasmengen liegen noch erheblich höher.

Da sich die Farbe des Antimons durch die Katalyse verändert hatte, es war dunkler geworden, ist anzunehmen, daß seine bessere katalytische Wirksamkeit auf der abwechselnden Bildung und Reduzierung seines Oxydes beruht, wie es beim Nickel und Kupfer der Fall ist.

Die Aktivierungswärme am Antimon berechnet sich aus dem Neigungswinkel der Geraden der Fig. 5 zu 13,5 kcal. Da eine geringe Neigungsänderung der Geraden schon eine merkliche Änderung des Betrages für die Aktivierungswärme zur Folge hat, so beträgt die Fehlergrenze etwa $\pm 0,5$ kcal.

3. Nickel

Das als Katalysator benutzte metallische Nickel war durch Reduktion von reinem Nickeloxyd (Kahlbaum) bei 280° hergestellt. Das Präparat, dessen Korngröße 0,02—0,05 mm betrug, wurde mit Glasperlen durchsetzt in das Katalysatorrohr eingefüllt. (Beim Nickel- und Kupferoxyd wurde ebenso verfahren.) In Tabelle 4 und Fig. 6

Tabelle 4

$m = 2$		$m = 4$		$m = 8$		$m = 16$	
t°	$Y\%$	t	Y	t	Y	t	Y
179	13,7	133	4,9	125	6,5	110	10,0
156	4,7	132	4,6	144	6,0	140	9,1
196	22,4	156	11,8	202	68,0	164	22,9
251	88,4	198	80,3	247	100,0	191	100,0
286	100,0	204	81,2	207	100,0	100	79,0
261	100,0	214	91,8	127	100,0	162	20,0
228	96,2	247	96,5	87	80,0	160	17,5
178	51,1	257	100,0	67	100,0	187	100,0
24	0	190	82,3	II. Vers.		162	84,8
		187	72,1				
		158	11,2				
		170	20,3				
				182	56,7		
				150	95,2		

¹⁾ J. JOANNIS, Compt. rend. 158 (1914), 501.

sind die für verschiedene Mengen dieses Katalysators erhaltenen prozentualen Wassermengen Y in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur t zusammengestellt. Die Versuchstemperaturen sind nach ihrer zeitlichen Reihenfolge angeordnet. Die Einstelldauer zwischen den einzelnen Bestimmungen betrug wie immer 1—2 Stunden.

Der gebrauchte Ni-Kontakt war dunkler gefärbt, es war bei der Katalyse Oxydbildung eingetreten. Die durch Fig. 6 wiedergegebene Abhängigkeit der umgesetzten

Knallgasmenge von der Nickelmenge beruht darauf, daß die bei der Katalyse auftretende Oxydbildung bei den verschiedenen Katalysatormengen verschieden ist. Die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff an Nickelkontakten erfolgt durch die abwechselnde Oxydation und Reduktion des Oxydes.¹⁾ Der Prozeß zerfällt in zwei Abschnitte²⁾: 1. sichtbare Oxydbildung am Metall bis zu einem gewissen Gleichgewichtswert, der mit

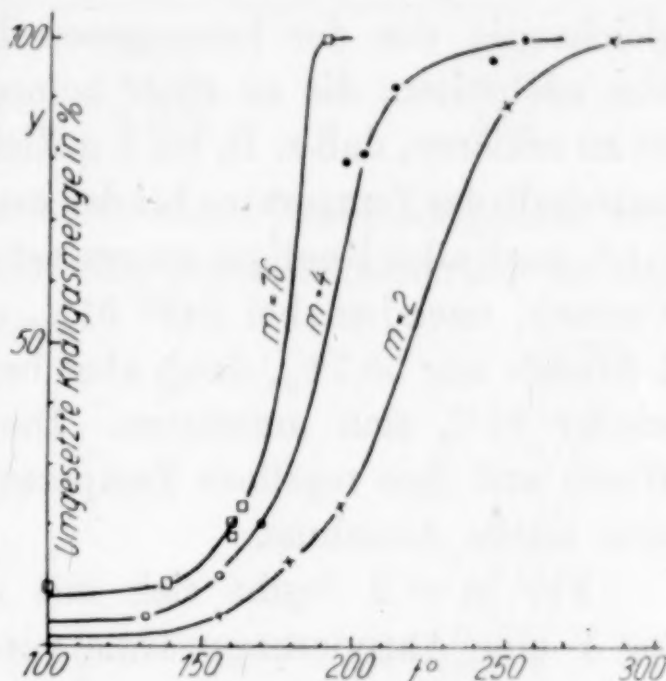


Fig. 6

der Temperatur und auch mit der Katalysatormenge variiert, 2. echte Katalyse, bei der keine Veränderung am Katalysator mehr eintritt. Die Reaktion ist eine Grenzflächenreaktion und ist abhängig von der Größe der Berührungsgrenzen der beiden festen Phasen Nickel und Nickeloxyd; die mit der Nickelmenge variiert und dementsprechend auch die umgesetzten Knallgas Mengen. Wasserdampf wirkt verzögernd auf die Katalyse am Ni-Kontakt.³⁾

Während beim Silber und am Antimonkontakt für dieselben Temperaturen nach $\frac{1}{2}$ —1stündiger Einstelldauer gleiche Werte für die Wasserbildung erhalten wurden, gleichgültig, ob von niederen zu höheren Temperaturen übergegangen wurde oder umgekehrt, so ist dies am Nickelkontakt nicht der Fall (vgl. Tabelle 4). Auch dies

¹⁾ Vgl. bei W. A. BONE u. WHEELER, Philos. Transact. Roy Soc. L. 206 (1906), S. 1; R. HUGHES u. R. C. BEVAN, Proc. Roy. Soc. L. A. 117 (1927), 101; A. T. LARSON u. F. C. SMITH, Journ. Am. Chem. Soc. 47 (1925), 346; A. F. BENTON u. P. H. EMMET, Journ. Am. Chem. Soc. 48 (1926), 632—90.

²⁾ F. C. SMITH, Journ. phys. Chemistry 32 (1923), 719.

³⁾ A. F. BENTON u. P. H. EMMET, Journ. Am. Chem. Soc. 46 (1924), 2728.

kann nicht darauf zurückzuführen sein, daß die Temperatur des Thermoelements hinter der des Kontaktes zurückbleibt (denn es ist von der Katalysatorsubstanz umgeben, deren Wärmeleitfähigkeit gut ist, und die Abkühlung tritt von außen ein), sondern es scheint, daß bei solchen Temperaturen bei denen ein fast 100% Umsatz erreicht wird, die Katalyse an der Nickeloberfläche nicht ausschließlich durch abwechselnde Oxydation und Reduktion des in der Gleichgewichtskonzentration vorhandenen Nickeloxides bedingt wird, sondern gleichzeitig von der heterogenen Reaktion aus sich Ketten in das Gas ausbreiten, die zu einer homogenen Reaktion führen.¹⁾ Nur so ist zu erklären, daß z. B. bei 8 g Nickel bis herab auf $\approx 50^\circ$ also $\approx 200^\circ$ unterhalb der Temperatur bei der zuerst eine 100%ige Vereinigung stattfand, noch alles Knallgas umgesetzt wurde, und daß bei einem weiteren Versuch, nachdem bei 242° 91% umgesetzt wurden, bei 182° nach 1 Stunde nur 56,7%, dann aber bei 150° nach einer weiteren Stunde wieder 95% sich umsetzten. Die Unbeständigkeit dieser höheren Werte und ihre regellose Temperaturabhängigkeit sprechen auch für eine solche Annahme.

Für $m = 2$ ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit von $\log Y$ eine Aktivierungswärme von $q = 18,3$ kcal.

4. Nickeloxyd

Die an einem Nickeloxydkontakt erhaltenen Wasserausbeuten gibt Tabelle 5 und Fig. 7 wieder. Verwandt wurde ein kobaltfreies Nickeloxyd von graublauer Farbe mit einer Teilchengröße von 0,025 bis 0,25 mm. Eine Probe des Präparates mit Wasserstoff reduziert, ergab einen Gewichtsverlust von 22,75%. Der Formel NiO entspricht ein solcher von 21,4%. Es lag also ein Gemisch von NiO mit wenigen Prozenten eines höheren Oxydes vor.

Tabelle 5

$m = 2$ g		$m = 4$ g		$m = 8$ g		$m = 16$ g		$m = 32$ g		$m = 64$ g	
t°	$Y\%$	t	Y	t	Y	t	Y	t	Y	t	Y
123	1,2	130	3,5	159	17,6	142	13,7	134	8,3	114	5,5
164	9,8	185	28,6	192	65,4	185	60,7	166	35,8	136	14,6
211	92,5	230	100,0	189	60,1	223	100,0	173,5	48,7	164	42,4
171	36,0	219	99,0	215	100,0	195	97,0	201	90,7	200	100,0
178,5	31,4	212	92,5	201	91,5	153	40,9	207	99,7		
		198	72,5	176	44,6	116	14,8	171	52,3		
		174)	35,0	148	15,9	118	15,5				
		175)	31,7								

¹⁾ Vgl. auch R. P. DONNELLY u. C. N. HINSHELWOOD, Journ. Chem. Soc. 51 (1929), 1727; H. N. ALYEA u. F. HABER, Naturwissenschaften 18 (1930), 441.

Nach dem Gebrauch hatte das Nickeloxyd eine graugrüne Farbe angenommen, die bei allen Mengen denselben Farbton aufwies. Proben des gebrauchten Oxydes der Mengen 2, 4 und 16 g wurden im Wasserstoffstrom im Verbrennungsofen reduziert. Die Gewichtsverluste sind in folgender Tabelle angegeben.

Katalysator- menge	Einwaage	Gewichtsverlust	in % Sauerstoff- gehalt
2	0,9154	0,1994	21,8
4	1,8942	0,4131	21,83
16	2,3664	0,5137	21,7

Das ursprüngliche Nickeloxyd hatte einen Sauerstoffgehalt von 22,75%. Durch die Katalyse ist also eine starke Annäherung an den Sauerstoffgehalt des $\text{NiO} = 21,4\%$ eingetreten.

Das Nickeloxyd katalysiert schlechter als das Nickel gleicher Korngröße.

Da die Knallgaskatalyse stets durch die Aktivierung der Sauerstoffmoleküle bedingt wird, so wird der Reaktionsmechanismus am vorliegenden Ni-Oxydkontakt durch die Geschwindigkeit der abwechselnden Reduktion und Oxydation des höheren Nickeloxides bestimmt sein. Diese Geschwindigkeiten werden durch Wasserdampf stark verzögert.

Einer Vermehrung der Katalysatormenge entspricht einer Vermehrung der Menge des höheren Oxydes und damit auch einer stärkeren H_2O -Bildung, die bei größeren Katalysatormengen immer langsamer zunehmen wird, da hier der verzögernde Einfluß des Wasserdampfes mehr zur Geltung kommt.

Denkt man sich die Katalysatorschicht wieder in einzelne Raumelemente aufgeteilt, so ist die in einem beliebigen Raumelement dm umgesetzte Knallgasmenge dY/dm proportional der wirksamen Menge des höheren Nickeloxides, die um so kleiner ist (und damit auch die Reduktionsgeschwindigkeit des Ni_xO_y), je größer die schon

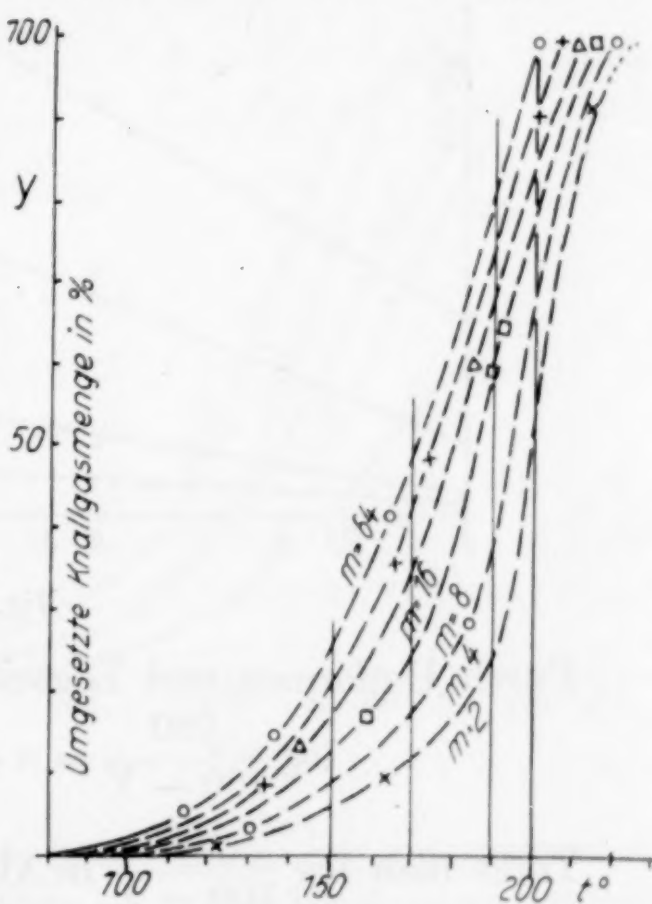


Fig. 7

gebildete Wassermenge ist, je weiter also das Raumelement von der Eintrittsstelle des Knallgases entfernt ist. Es gilt also

$$\frac{dY}{dm} = k \cdot a m^{-(a+1)}$$

wo die Größe der Konstanten a durch die Temperatur bestimmt ist.

$$\int dY = k a \int m^{-(a+1)} dm; \quad Y = -k \cdot m^{-a} + C.$$

Bei $m = \infty$ ist $Y = 100$, für die Integrationskonstante erhält man also $C = 100$.

$$Y = 100 - \frac{k}{m^a}.$$

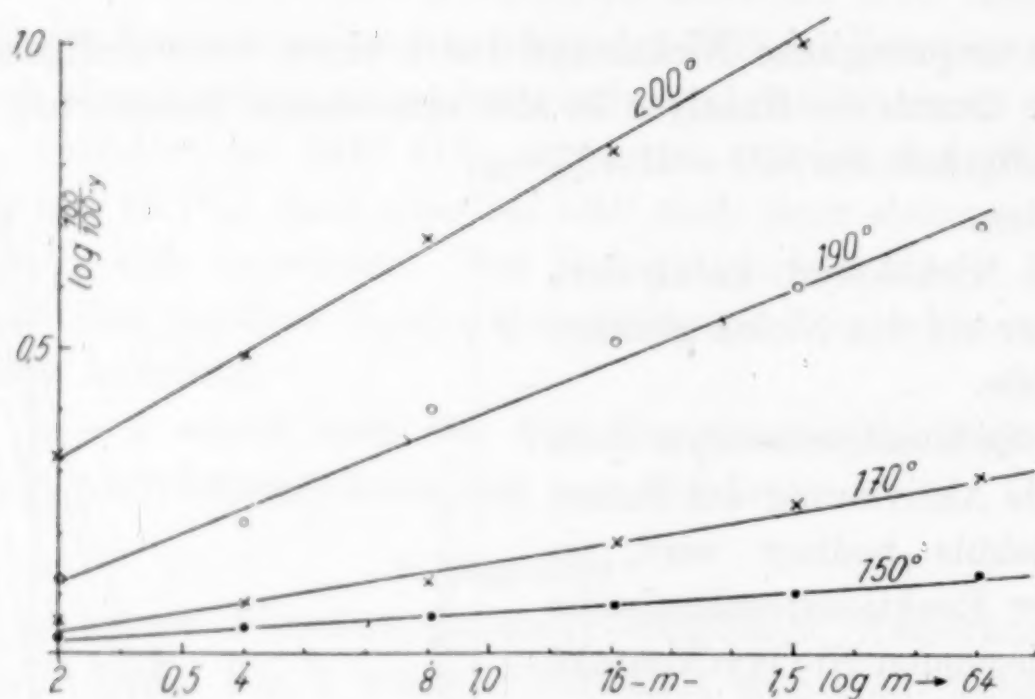


Fig. 8

Durch Umformen und Logarithmieren erhält man

$$\log \frac{100}{100 - Y} = a \cdot \log m + \log \frac{100}{k}.$$

Trägt man $\log \frac{100}{100 - Y}$ in Abhängigkeit von $\log m$ auf, so muß man gerade Linien erhalten. Das trifft auch zu, wie Fig. 8 zeigt, wenn nicht mehr als 97% des Knallgases umgesetzt werden. Die entsprechenden Y -Werte für die einzelnen Temperaturen sind der Fig. 7 entnommen.

5. Kupfer¹⁾

Die an reinem eisenfreien Feilspänen aus Elektrolytkupfer (Korngröße 0,25—0,5 mm) erhaltenen Umsetzungen geben die Tabelle 6 und die Fig. 9 wieder.

¹⁾ Vgl. auch R. W. PEASE u. H. S. TAYLOR, Journ. Am. Chem. Soc. **43** (1921), II. 2179; **44** (1922) I. 1737; F. C. SMITH, a. a. O.; A. T. LARSON u. F. C. SMITH, a. a. O.

Tabelle 6

$m = 4 \text{ g}$		$m = 8 \text{ g}$		$m = 16 \text{ g}$		$m = 32 \text{ g}$		$m = 64 \text{ g}$	
t°	$Y\%$	t	Y	t	Y	t	Y	t	Y
174	0	165	3,5	202	2,1	196	6,5	156	0
214	0	248	26,2	269	23,4	197	4,6	198	12,2
254	13,7	299	94,2	303	61,0	253	25,5	200	11,6
297	36,3	313	100,0	332	83,9	293	62,9	231	23,1
337	49,6	273	47,8	350	98,0	334	91,9	282	88,6
220	7,8	223	10,2	250	11,5	355	94,7	290	93,0
						232	22,9	310	100,0
								258	56,8
								258	59,0

Die gebrauchten Kupferproben waren oxydiert, jedoch nahm die Oxydmenge gegen Ende der Katalysatorschicht ab. Bei 64 g Cu konnten vom Ende der Kupferschicht gegen die Mitte zu Anlauffarben bis zur 3. Folge festgestellt werden.

Wie bei der Katalyse am Nickelkontakt findet zuerst Oxydbildung statt, bis beim Gleichgewicht, bei dem die echte Katalyse einsetzt, ein konstantes Mischungsverhältnis von Cu:CuO für eine bestimmte Temperatur und Katalysatormenge sich eingestellt hat.

Dann ist die umgesetzte Knallgasmenge von der Zeit unabhängig. Das Mischungsverhältnis von Cu:CuO im Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur ist nun für die verschiedenen Katalysatormengen verschieden, und dementsprechend auch die gebildeten Wassermengen.

Trägt man $\log Y$ (für $Y < 63$) gegen $1/T$ auf, so liegen die Werte für $\log Y$ bei $m = 16, 32$ und 64 g gut auf geraden Linien. Aus deren Neigungswinkel berechnet sich die Aktivierungswärme q für

$m = 16$ zu 17,6 kcal,

$m = 32$ zu 13,5 „

$m = 64$ zu 13,5 „

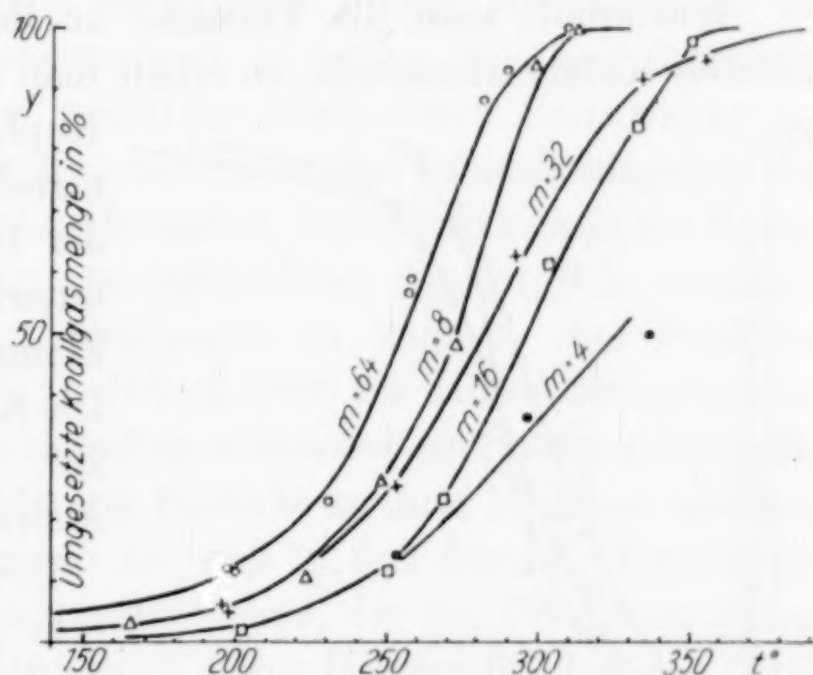


Fig. 9

6. Kupferoxyd

Fig. 10 und Tabelle 7 geben die beobachteten prozentischen Umsetzungen von Knallgas an einem Kupferoxydkontakt der Korngröße 0,01—0,02 mm wieder.

Tabelle 7

$m = 4$				$m = 8$		$m = 16$		$m = 32$			
I. Versuch		II. Versuch						I. Versuch		II. Versuch	
t°	$Y\%$	t	Y	t	Y	t	Y	t	Y	t	Y
174	72,0	135	14,2	136	17,8	167	52,2	141	38,2	104	7,1
204	100,0	163	41,8	136	19,6	169	54,1	175	82,4	139	33,2
142	92,8	202	100,0	161	44,0	214	94,6	225	93,5		
32	95,0	35	3,3	157	41,0	265	99,6	272	98,0		
29	100,0	24	0	189	79,0	151	43,0	142	36,9		
				222	94,5						
				258	100,0						
				181	68,5						

Wiederholt man die Versuche an derselben schon einmal benutzten Katalysatormenge, so erhält man dieselben Werte. Auch am

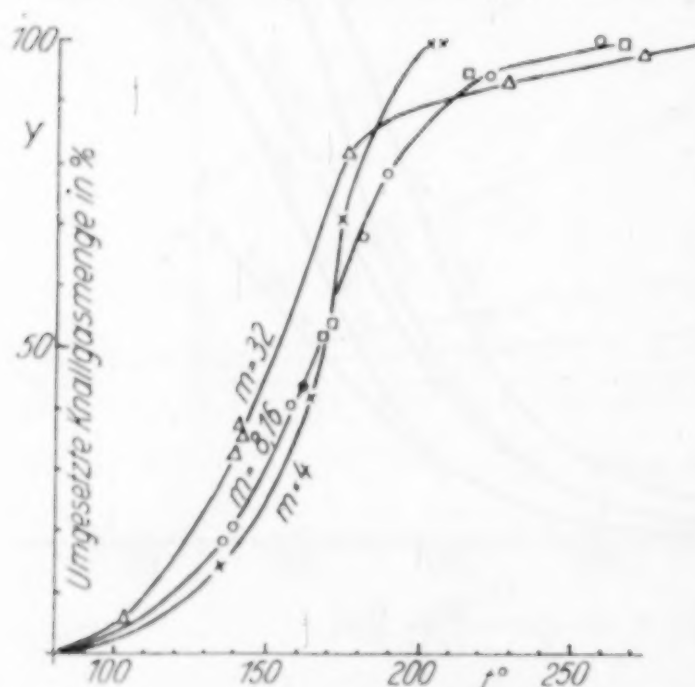


Fig. 10

Kupferoxydkontakt gelingt es manchmal, wie am Ni-Kontakt, die 100% Verbrennung so zu unterkühlen, daß sie noch bei Zimmertemperatur stattfindet. Die Kontakttemperatur ist dann 29°, etwa 10° höher als die Außentemperatur.

Der Mechanismus der Katalyse ist wieder durch die abwechselnde Reduktion und Oxydation des Kupferoxydes gegeben. Die Reduktionsgeschwindigkeit des Kupferoxydes wird

durch Wasserstoff und vor allem durch Wasserdampf stark verzögert, so daß bei höheren Umsätzen eine starke Verzögerung der Zunahme der proz. Ausbeute mit der Temperatur eintritt. Die geringe Abhängigkeit der Ausbeute von der Katalysatormenge ist wieder auf die geringen Unterschiede im Mischungsverhältnis des CuO mit dem entstandenen Kupfer zurückzuführen, da das entstehende Kupfer die Reduktionsgeschwindigkeit des Kupferoxydes katalytisch beschleunigt.¹⁾

¹⁾ R. N. PEASE u. N. S. TAYLOR, a. a. O.

Breslau, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1930.

Zur Frage der Eisenaktivität

V. Mitteilung¹⁾

Die Benzidinreaktion

Von A. SIMON und TH. REETZ

I. Literaturübersicht und Problemstellung

Die erste Erkenntnis der biologischen Wirkung des Eisens ging von der Heilwirkung von Eisensäuerlingen aus. Man war sich schon frühzeitig klar darüber, daß der Körper sowohl anorganisches wie organisches Eisen zu resorbieren und in Leber, Milz und Knochenmark zu speichern vermag, wobei das Eisen durch Reizwirkung auf die blutbildenden Teile des Knochenmarks den Hämoglobingehalt des Blutes erhöht. Man vermutete fernerhin, daß die Fähigkeit des Hämoglobins bei der Atmung den atmosphärischen Sauerstoff in atomaren aufspalten und katalytisch übertragen zu können, eine Funktion seiner Eisenkomponente sei.²⁾ Jedoch blieb die balneo-therapeutische Erfahrung, daß frische Eisenquellen wirksamer sind als gealterte und letztere ohne äußere Veränderung Einbuße an ihrer Heilkraft erleiden, ungeklärt. Man nahm deshalb an, daß in den frischen Eisensäuerlingen ein X-Faktor vorhanden sein müsse, der der Forschung bisher verborgen blieb. Schon GLÉNARD³⁾ hatte festgestellt, daß das frisch austretende Mineralwasser ähnliche spezifisch katalytische Eigenschaften besitzt wie das Blut, und dieses Verhalten der Eisensäuerlinge ihrer Eisenkomponente zugeschrieben. So zersetzen diese Quellen Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und molekularen Sauerstoff (Katalase). Gleichzeitig zeigten sie aber auch peroxydase Wirkung, indem sie wie das Blut eine farblose Lösung von Benzidin in Wasserstoffsuperoxyd intensiv blau färbten. Diese katalytischen

¹⁾ Die vorherigen Mitteilungen vgl. bei SIMON und KÖTSCHAU, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 101; Südd. Apothekerztg. 1927, Nr. 63; Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1927), 129; KÖTSCHAU u. SIMON, Münch. med. Wochenschr. **75** (1928), 122; SIMON u. KÖTSCHAU, Südd. Apothekerztg. 1929, Nr. 1.

²⁾ O. WARBURG, Naturw. **16** (1928), 345; MADELUNG, Z. physiol. Chem. **71** (1911), 207.

³⁾ GLÉNARD, Naturw. **13** (1925), 750.

Eigenschaften verschwinden aber nach einiger Zeit. Das Wasser wird inaktiv. Um sicherzustellen, daß es sich bei der Katalyse um eine Wirkung der Eisenkomponente des Wassers handelt, stellte BAUDISCH¹⁾ Modellversuche mit synthetisiertem Eisenbicarbonat an, indem er auf feingepulvertes, in Wasser aufgeschlämmtes reines Eisen gasförmige Kohlensäure einwirken ließ. Dabei beobachtete er, daß die so entstandenen Eisenverbindungen in den ersten Sekunden nach ihrer Bildung nicht nur Benzidin bläuten und Wasserstoffsuperoxyd zersetzten, sondern auch Milchsäure, Zucker usw. stark oxydativ abbauten und Salpeter in Ammoniak überführten. Während aber die Quellen die Aktivität über mehrere Stunden hielten, war sie beim synthetisierten Eisenbicarbonat schon nach Sekunden erloschen. Ein weiterer sehr wichtiger Befund BAUDISCH's war der Einfluß juveniler Quellen auf das Wachstum von Bakterien, deren Entwicklung durch aktives Eisen sehr gefördert, von inaktivem aber unbeeinflußt bleiben sollte.²⁾ Dabei spielte das Licht noch in der Weise eine Rolle, daß sämtliche aktiven Eigenschaften unter dem Einfluß von Licht sehr viel schneller abklingen, als bei unbelichtetem Material. Aus der Tatsache, daß ein Zusatz von komplexen Ferrosalzen, so vor allem von Pentacyanoaquoferroat (HOFMANN'sches Salz bzw. Aquosalz) bei den Bakterien ähnliche Wachstumseffekte hervorrief wie Blut²⁾, schloß BAUDISCH, daß der aktive Zustand an eine komplexe Form des Eisens gebunden und der dem HOFMANN'schen Salz ähnliche Einfluß des (juvenilen) Eisenbicarbonats durch eine aktive, komplexe Form des letzteren bedingt sei. Er diskutierte, daß das Eisenbicarbonat der Quellen in den tieferen Erdschichten ebenso wie im Augenblick der Herstellung als leicht zersetzlicher Komplex vorliege, der vielleicht in Analogie zum Aquosalz durch die folgende Formel wiederzugeben sei: $[\text{Fe}(\text{HCO}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{H}_3$.³⁾ Seine Bemühungen gingen nun in erster Linie darauf hinaus, den aktiven Zustand durch rasch durchführbare, einfache Reaktionen feststellen zu können. Auf

¹⁾ BAUDISCH, Naturw. 13 (1925), 750; 14 (1926), 1005.

²⁾ KUHN u. BRAUN, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 59 (1926), 2374, haben ebenso wie UCKO, Klin. Wochenschr. 7 (1928), 1515 gezeigt, daß es sich dabei nicht um eine peroxydatische Wirkung handelt.

³⁾ Diese Befunde konnten von PETOW, KOSTERLITZ u. FISCHGOLD, Z. f. d. ges. exp. Medizin 66 (1929), 491, nicht bestätigt werden. Diese Autoren teilen in einer Fußnote S. 498 der zitierten Arbeit mit, daß BAUDISCH seine Versuche ebenfalls nicht reproduzieren konnte. Hier sind also die komplexen Salze auch keine besonders aktive Gruppe.

Grund von Untersuchungen in dieser Richtung postulierte BAUDISCH für den aktiven Zustand folgende 3 Kriterien:

Aktive Eisenverbindungen zeigen:

- I. Die gewöhnliche Benzidinreaktion (Blutprobe),
- II. Einfluß auf Bakterienwachstum und
- III. Absorption von Sauerstoff.

Er konnte dann nachweisen, daß juvenile Quellen diese Bedingung erfüllten, aber schon nach einigen Stunden Stehens unter Kohlensäure-Atmosphäre bei Luftabschluß inaktiv geworden waren. Rätselhaft und schwer verständlich war dabei, daß die komplexen Eisenbicarbonate, die nach dem Austritt aus der Erde sich in Ampullen unter einem gleichen Druck von Kohlensäure befanden, sich in einfache, inaktive Bicarbonate umwandeln sollten, besonders auch deshalb, weil diese Umwandlung unabhängig von Licht war, insofern als im Dunkeln abgefüllte und aufbewahrte Ampullen dieselben Erscheinungen aufwiesen. BAUDISCH nahm hier für die Aktivität der Quellen irgendeine Einwirkung der tieferen Erdschichten an. Einen argen Stoß erhielten seine Auffassungen, als L. FRESSENIUS, LEDERER und EICHLER¹⁾ Untersuchungen an dem als juvenil bekannten Wiesbadener Kochbrunnen durchführten. Diese Autoren konnten nämlich zeigen, daß bei künstlich hergestelltem Kochbrunnen bei Zusatz von gewöhnlichem Eisen II- bzw. Mangansalzen (in Gegenwart von Carbonaten) die Katalasewirkung ebenso groß war, wie beim natürlichen Kochbrunnen und sich überhaupt ein synthetisierter Kochbrunnen in keiner Weise vom natürlichen unterschied. Auf Grund dieser Tatsache verneinte FRESSENIUS den besonderen Einfluß der tieferen Erdschichten auf ein Mineralwasser und hielt auch die Annahme besonderer komplexer Zustände für unnötig. Auch konnte er die Lichteinwirkung — wie sie BAUDISCH fand — nicht bestätigen. Unabhängig von und gleichzeitig mit FRESSENIUS konnten SIMON und KÖTSCHAU²⁾ nachweisen, daß sowohl Mineralwässer wie auch künstlich hergestellte Eisenbicarbonate ihre Aktivität keinem besonderen aktiven komplexen Zustand zu verdanken haben, daß vielmehr generell Ferroionen die Träger der aktiven Eigenschaften sind. Diese Autoren untersuchten fast sämtliche europäischen Eisensäuer-

¹⁾ FRESSENIUS, LEDERER u. EICHLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **160** (1927), 273; Klin. Wochenschr. **5** (1926), 2304.

²⁾ SIMON u. KÖTSCHAU, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 101; **168** (1927), 129.

linge und konnten dartun, daß sowohl bei diesen wie auch bei den synthetisierten Eisenbicarbonaten die Benzidin- und Ferroionenreaktion¹⁾ parallel gingen. SIMON und KÖTSCHAU zeigten, daß es sehr schwer ist, beim Abfüllen von Ampullen den Sauerstoff quantitativ auszuschließen und daß das Altern auf der fortschreitenden Oxydation des Eisenbicarbonats zu nicht ionisiertem Eisenhydroxyd beruht, denn bei dem geringen Eisengehalt der Quellen genügen schon kleine Mengen Sauerstoff zur Oxydation des Eisens. Schließt man den Luftsauerstoff aber völlig aus, so findet selbst nach Jahren kein Altern, keine Veränderung in der Aktivität des Mineralwassers bzw. Ferrobicarbonats statt. Auch dem Lichteinfluß konnte in diesbezüglichen Versuchen nicht die Bedeutung zugeschrieben werden, wie sie BAUDISCH fand. SIMON und KÖTSCHAU stellten fernerhin auch sicher, daß das Benzidin bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd kein spezifisches Reagens auf aktives Eisen ist, sondern auch andere in zwei Wertigkeitsstufen existierende Metalle wie Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, eine positive Benzidinreaktion geben. Ähnliche Ergebnisse sind von HEUBNER, SCHÖLLER und RÖTHE²⁾, die sich mit der Nachuntersuchung der BAUDISCHSchen Resultate befaßten, mitgeteilt worden. Sie kommen alle zu dem Schluß, daß kein Grund vorliegt, in den Mineralwässern besondere, aktive Eisenverbindungen anzunehmen.

SIMON und KÖTSCHAU hatten auf Grund ihrer Ergebnisse den Satz aufgestellt, daß die „Aktivität“ der Quellen und der Eisenverbindungen lediglich eine Funktion der Ferroionen sei. Dieser Satz findet eine weitgehende Stütze in den Arbeiten von STARKENSTEIN³⁾ über die Pharmakologie des Eisens, sowie durch die Arbeit von WIELAND⁴⁾ über die Aktivierung des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisen. STARKENSTEIN hat an lebenden Tieren bewiesen, daß nur zweiwertiges, ionisiertes Eisen eine besondere pharmakologische Wirkung ausübt und erst in ganz jüngster Zeit gelang es KOCHMANN und SEEL⁵⁾ einen weiteren Beweis

¹⁾ Die Ferroionen wurden zuerst mit der Guajac-Harz-Wasserstoffsuperoxyd- und später mit der von KRÖHNKE beschriebenen Isonitrosoacetophenonreaktion nachgewiesen.

²⁾ HEUBNER, Z. wiss. Bäderkunde 2 (1926), H. 2; SCHÖLLER u. RÖTHE, Klin. Wochenschr. 6 (1927), 348.

³⁾ STARKENSTEIN, Arch. exp. Pathol. u. Pharm. 118 (1926), 131ff. Die übrige Literatur vgl. SIMON u. KÖTSCHAU, Südd. Apothekerztg. 1929, H. 1, Anm. 21.

⁴⁾ WIELAND u. FRANKE, Ann. 457 (1927), 1.

⁵⁾ KOCHMANN u. SEEL, Deutsch. med. Wochenschr. 1928, S. 1328; Biochem. Ztschr. 198 (1928), 362.

zu erbringen. Sie fütterten Ratten desselben Wurfes teilweise mit Leitungs-, teilweise mit juvenilem Quell- und teilweise mit ferrosulfathaltigem Wasser. Dabei konnten sie einwandfrei feststellen, daß die mit Leitungswasser versorgten Tiere im Wachstum zurückblieben gegenüber denen mit Ferrosalzen und Quellwasser ernährten.

Die aktivierende Wirkung von zweiwertigem, ionisiertem Eisen hatten schon SCHÖNBEIN¹⁾ und später FENTON²⁾, der die präparative Nutzanwendung der peroxydasen Wirkung von zweiwertigem Eisen untersuchte, hervorgehoben. Auf Grund seiner zahlreichen Versuche über die Aktivierung des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisensalze konnte WIELAND den Schluß ziehen, daß das zweiwertige ionisierte Eisen eine ganz besonders starke peroxydase Wirkung ausübt, während die des dreiwertigen Eisens, gleichgültig ob es in ionisierter oder komplexer Form zur Reaktion kommt, im allgemeinen gering ist. Die Ursache der besonderen Wirksamkeit des zweiwertigen Eisens erklärt WIELAND ähnlich wie MANCHOT³⁾ damit, daß sich aus Ferroion und Wasserstoffsuperoxyd, nicht aber aus Ferriion und Wasserstoffsuperoxyd ein Eisenperoxyd bildet, welches seinen Sauerstoff zu übertragen und dabei in die Ferrostufe zurückzukehren vermag, um erneut als Peroxyd in Reaktion zu treten.

Wenn nun auch nach dem Vorhergesagten die Frage der Aktivität des Eisens am Kriterium der Benzidinreaktion als weitgehend gelöst angesehen werden kann, so gibt es doch bezüglich dieser Reaktion noch feinere Unterschiede, die einer näheren Aufklärung bedürfen. So ist z. B. die Intensität der durch Ferroionen erzeugten Blaufärbung eine andere als bei Blut, Hämoglobin und den komplexen Ferrosalzen. Des weiteren läßt sich feststellen, daß die Haltbarkeit dieser Färbung bei Erzeugung durch Ferroion wesentlich geringer ist als bei vorhergenannten Reaktionsteilnehmern; auch unterscheiden sich die Endstufen obiger Gruppen von denen des Ferroeisens.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte es deshalb sein, diese Unterschiede aufzuklären, das Material unserer Kenntnis über die Benzidinreaktion für die in Frage kommenden Bedingungen zu erweitern und zur Klassifizierung der einzelnen Eisensalze nach ihrer Wirkung quantitativ auszugestalten, da sie qualitativ keineswegs die Schlüsse BAUDISCH's, BICKELS usw. eindeutig sicherte.

¹⁾ SCHÖNBEIN, Ann. 457 (1927), 5.

²⁾ FENTON, Ann. 457 (1927), 49.

³⁾ MANCHOT, Ann. 460 (1928), 179.

2. Versuchsergebnisse

a) Qualitative Versuche

Da die Base Benzidin sich in Alkohol besser löst als in Wasser, verwandten SIMON und KÖTSCHAU bei ihren Versuchen in erster Linie wäßrige alkoholische Lösungen. VAN EWEYK¹⁾ hatte diese Befunde angegriffen mit der Behauptung, daß lediglich die in saurer, wäßriger Lösung mit Benzidinchlorhydrat erzeugte Blaufärbung ein Kriterium für den aktiven Zustand sei. Die folgenden qualitativen Versuche sollten deshalb zuerst der Entscheidung der Frage dienen, ob die in wäßriger und in alkoholischer Auflösung erzeugten Blaufärbungen prinzipiell verschiedene Reaktionen seien. Dabei lag zugleich daran, den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration²⁾ bei der Reaktion kennenzulernen und sowohl eine schwache (Essigsäure) wie eine starke Säure (Salzsäure) zu verwenden.³⁾ In Tabellen 1, 2, 3 und 4 sind die Ergebnisse in wäßriger alkoholischer Lösung bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen und zwar sowohl durch Essigsäure wie durch Salzsäure erzeugt, zusammengestellt, während Tabellen 5, 6, 7, 8, 9 und 10 die analogen Versuche in wäßriger Lösung und anstatt mit Benzidinbase mit Benzidinchlorhydrat durchgeführt, enthalten.

Für die Versuche wurden folgende Lösungen angewandt:

Lösung a: Alkoholische Benzidin-Wasserstoffsuperoxydlösung.

Diese Lösung enthält in 110 cm³: 10 cm³ einer 0,5%igen alkoholischen Benzidinlösung, 10 cm³ einer 0,1%igen Wasserstoffsuperoxydlösung. Wechselnde Mengen Salzsäure, Essigsäure bzw. Kalilauge zur Erzeugung der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentration. Der Rest ist Wasser.

Lösung b: Wäßrige Benzidinchlorhydratlösung.

Diese Lösung enthält in 110 cm³ 10 cm³ einer 0,47%igen Benzidinchlorhydratlösung, 10 cm³ einer 0,1%igen Wasserstoffsuperoxydlösung. Wechselnde Mengen Salzsäure, Essigsäure bzw. Kalilauge zur Erzeugung der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentration. Der Rest ist Wasser.

¹⁾ VAN EWEYK, Münch. med. Wochenschr. 75 (1928), 350.

²⁾ Zur Messung diente das Doppel-Keil-Kolorimeter von BJERRUM.

³⁾ Über den verschiedenen Einfluß dieser Säuren bei gleicher pH-Ionenkonzentration werden wir später berichten.

Alkoholische Benzidinlösung

Tabelle 1¹⁾

+ = positiv; — = negativ. $p_H = 3,92$ (durch CH_3COOH);
 1 cm³ einer 0,01 m-Eisensalzlösung + 100 cm³ Lösung a

Salze	Blaufärbung	Braunfärbung	Verlauf der Reaktion
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	+ ?	++++	Über Blau, Gelbgrün, Gelb nach Braun
FeCl_3	—	++++	Über Gelb nach Braun
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	++	— +	In 1—2 Min. von Grünblau nach Blau
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	+++	—	Momentane Blaufärbg. Nach 20 Std. violett. Bei Anwendung doppelter Fe-Menge tritt Violettfärbung noch später auf
Hämoglobin	++++	— ?	Über Blaugrün nach Blau; verblaßt mit der Zeit
Natriumeisentartrat	—	+	Keine sichtbare Veränderung

Tabelle 2²⁾

$p_H = 4,95$ (durch CH_3COOH); 100 cm³ Lösung a + 1 cm³ m/100-Eisensalzlösung

Salze	Blaufärbung	Braunfärbung	Verlauf der Reaktion
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	++	+	Über Blaugrün nach Gelb
FeCl_3	+	+	Nach einer Minute blaugrün
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	+++	—	In einer Minute blaugrün
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	++++	—	Momentane Blaufärbung; Stich ins Violette tritt schneller ein als bei $p_H = 3,92$
Hämoglobin	++++	—	Blaufärbung
Natriumeisentartrat	—	—	—

Tabelle 3

$p_H = 7,2$ (durch NaOH); 100 cm³ Lösung a + 1 cm³ m/100-Eisenlösung

Salze	Blaufärbung	Braunfärbung	Verlauf der Reaktion
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	+	+	Blaufärbung an der Eintropfstelle; verschwindet sofort
FeCl_3	—	+ ?	Keine sichtbare Veränderung
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	+	+	Kaum eine Veränderung

¹⁾ Bei $p_H = 3,92$ durch HCl treten bei den komplexen Eisensalzen die Violettfärbungen rascher auf. Die Braunfärbung der Ferrosalze ist nicht ganz so intensiv; sonst gilt das in Tabelle 1 Gesagte.

²⁾ Bei $p_H = 4,95$ durch HCl bleibt qualitativ alles wie in Tabelle 2 beschrieben.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Salze	Blau- färbung	Braun- färbung	Verlauf der Reaktion
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	++	+	Blau; später blauviolett, nach 20 Std. braun wie MnO_2
Hämoglobin . . .	—	++	Braunrote Färbung
Tartrat	—	—	—

Tabelle 4

Salze	$p_{\text{H}} = 3,92$		$p_{\text{H}} = 4,95$		$p_{\text{H}} = 7,2$	
	Blau- färbung	Braun- färbung	Blau- färbung	Braun- färbung	Blau- färbung	Braun- färbung
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	+ ?	++++	++	+	+	+
FeCl_3	—	++++	++	+	—	—
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.	++	—	+++	++	++	++
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.	+++	—	++++	++	++	++
Hämoglobin	++++	—	++++	—	—	++++

Wässrige Benzidinchlorhydratlösung

Tabelle 5¹⁾ $p_{\text{H}} = 3,92$, erzeugt durch Essigsäure.1 cm³ einer 0,001 m. Eisensalzlösung zu 100 cm³ der Lösung b

Salze	Blau- färbung	Braun- färbung	Verlauf der Reaktion
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	++	+++	Sofort beginnende (1—10 Sekunden) Blaufärbung nach 5 Minuten blauviolett, dann braunrot. Es scheint zunächst eine Mischfarbe von Braun und Blau zu sein
FeCl_3	++	+++	In etwa 1 Minute beginnende Blaufärbung, sonst wie $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	+++	—	Blaugrünfärbung tritt nach kurzer Zeit (1—2 Minuten) auf. Die Färbung ist sehr lange haltbar, geht allmählich (Stunden) in Violettblau über
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	++++	—	Sofortige Dunkelblaufärbung, sonst wie bei $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$
Hämoglobin	++++	—	Sofortige Grünblaufärbung, die in Blau übergeht; mit der Zeit violettblau, schließlich braun
Natriumeisentartrat	—	—	Keine Veränderung

¹⁾ Bei $p_{\text{H}} = 3,92$ durch HCl bleibt qualitativ alles gleich.

Tabelle 6¹⁾ $p_H = 4,95$, erzeugt durch Essigsäure1 cm³ einer 0,001 m. Eisensalzlösung zu 100 cm³ der Lösung b

Salze	Blaufärbung	Braunfärbung	Verlauf der Reaktion
Fe(HCO ₃) ₂	+++	+	Die Blaufärbung verschwindet in einer Minute, dann ganz schwache Gelbbraunfärbung
FeCl ₃	++	+	Blaufärbung tritt in einer halben Minute auf, sonst wie Fe(HCO ₃) ₂
Na ₃ [Fe(CN) ₅ · H ₂ O]	+++	—	Die Blaufärbung tritt in 1 bis 2 Minuten auf
Na ₂ [Fe(CN) ₅ · H ₂ O]	++++	—	Sofortige Blaufärbung
Hämoglobin	++++	—	Über Grünblau nach Blau, in einigen Stunden Violettblau nach Braun
Natriumeisentartrat	—	—	Keine Veränderung

Tabelle 7

$p_H = 3,92$, erzeugt durch Essigsäure. 1 cm³ einer 0,01 m. Eisensalzlösung zu 100 cm³ der Lösung b. Die Lösung wird nach 5 Minuten langem Einwirken der Eisensalzlösung alkalisch ($p_H = 9$) gemacht und dann mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt

Salze	Blaufärbung	Braunfärbung	Verlauf der Reaktion
Fe(HCO ₃) ₂	++	++++	Von Blaugrün nach Braunrot, Farbe tritt schneller auf als in Tabelle 5 angegeben. KOH: braunklare Lösung. H ₂ SO ₄ : keine Fällung. Alkohol: Braunschwarze Fällung
FeCl ₃	++	++++	Wie Fe(HCO ₃) ₂
Na ₃ [Fe(CN) ₅ · H ₂ O]	++++	—	Weißer Trübung in 1—2 Minuten hellgrünblau. KOH: langsam Entfärbung. Alkohol und Schwefelsäure: blavioletter Niederschlag.
Na ₂ [Fe(CN) ₅ · H ₂ O]	++++	—	Dunkelblau, keine Trübung. KOH: allmähliche Entfärbung (violettbraun). Alkohol beschleunigt die Entfärbung. H ₂ SO ₄ : über Schmutzblau nach Braunviolett
Hämoglobin	++++	—	Über Grünblau nach Blau
Natriumeisentartrat	—	++	Gelbbraun (schwach)

¹⁾ Bei $p_H = 4,95$ durch HCl gibt FeCl₃ überhaupt keine Blaufärbung. Sonst alles wie Tabelle 6.

Tabelle 8

$p_H = 4,95$, erzeugt durch Salzsäure. 1 cm³ einer 0,01 m. Eisensalzlösung zu 100 cm³ der Lösung b

Salze	Braun-färbung	Blaufärbung	Verlauf der Reaktion
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	++	—	Wie bei der Konzentration 0,001, jedoch bedeutend stärker
FeCl_3	+	?	—
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	+++	—	Weißer Trübung, in 1—2 Sek. beginnt Grünblaufärbung (Ausflockung)
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	++++	—	Sofortige Blaufärbung (dunkel). Lösung klar
Hämoglobin	++++	—	Über Grünblau nach Blau
Natriumeisentartrat	—	—	Keine Veränderung

Tabelle 9

$p_H = 7,2$ (NaOH), 1 cm³ einer 0,01 m. Eisensalzlösung zu 100 cm³ der Lösung b

Salze	Blaufärbung	Braun-färbung	Verlauf der Reaktion
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	+	+	Blaufärbung an der Eintropfstelle verschwindet sofort
FeCl_3	—	—	Keine Veränderung
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	++	+	Über Blau nach Violett
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	++	+	Blaufärbung geht allmählich in Violett und dann in Braun über
Hämoglobin	—	+++	Braunfärbung
Natriumeisentartrat	—	—	Keine Veränderung

Tabelle 10

$p_H = 9,2$ (NaOH), 1 cm³ einer 0,01 m. Eisensalzlösung zu 100 cm³ der Lösung b

Salze	Blaufärbung	Braun-färbung	Verlauf der Reaktion
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	++	+	Vgl. Tabelle 11
FeCl_3	—	—	„
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	++	+	„
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	++	+	„
Hämoglobin	—	+++	„
Natriumeisentartrat	—	—	„

Aus diesen Tabellen ist abzulesen, daß die Reaktionen in alkoholischen und wäßrigen Medien prinzipiell dieselben sind. Bezüglich der von VAN EWEYK (l. c.) gemachten Einwände ist sogar festzustellen, daß die mit Benzidinchlorhydrat in saurer Lösung durch-

geführten Versuche die Ähnlichkeit zwischen Ferrosalzen einerseits und komplexen Salzen und Hämoglobin andererseits noch viel deutlicher hervortreten lassen. Während nämlich die in alkoholischer Lösung bei einer Wasserstoffionenkonzentration von 3,92 durch Ferrosalze hervorgerufene Blaufärbung nur Bruchteile einer Sekunde auftritt, um dann nach Braunrot umzuschlagen, ist diese Blaufärbung unter den gleichen Bedingungen unter Verwendung von Benzidinchlorhydrat wesentlich intensiver und haltbarer und der Gesamtumsatz an Benzidin in letzterem Falle größer. Da im alkoholischen Milieu mit der Blaufärbung auch stets ein Geruch von Acetaldehyd auftritt, so ist die dabei geringere Oxydation des Benzidins wohl darauf zurückzuführen, daß ein Teil des aktiven Sauerstoffs zur Oxydation des Alkohols verbraucht wird. Der Einfluß verschiedener Konzentration an Eisensalzen ist gering.

Was nun die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration anbetrifft, so zeigen die durchgeführten Versuche, daß sowohl im stark alkalischen, wie im starksauren Gebiet die Benzidinreaktion bei allen Salzen und Hämoglobin völlig negativ ist.¹⁾ Das Maximum der Wirkung liegt für alle Salze und auch für das Hämoglobin bei einem p_H -Wert von 3,95. Es ist allerdings zu bemerken, daß das Ferroat und Ferriat und auch Hämoglobin bei einer Wasserstoffionenkonzentration von 5 mißfarbiges Blau und einen verhältnismäßig raschen Übergang nach Braun hervorrufen.²⁾ Weiterhin unterscheiden sich die Farbtöne, wie auch die Haltbarkeit der Blaufärbung in salz- und essigsauren Lösungen voneinander, worauf wir später näher eingehen werden.

Außer der Beantwortung der eingangs aufgeworfenen und den vorstehend diskutierten Fragen hatten diese qualitativen Versuche eine ganze Reihe von interessanten Einzelbeobachtungen vermittelt, die schon Fingerzeige für die Aufklärung der Feststellung gaben, daß Ferroionen meist ein weniger haltbares Blau erzeugten als die komplexen Ferrosalze, Hämoglobin und Blut. Es war natürlich wichtig, zu beweisen, daß die durch Ferroionen einerseits und komplexe Salze, Hämoglobin und Blut andererseits hervorgerufenen Reaktionen prinzipiell derselben Ursache zuzuschreiben sind. Nun hatte schon NOACK²⁾ gefunden, daß auch Ferroionen ein haltbares Blau liefern,

¹⁾ Bei $p_H = 9,2$ geben Ferrosalze für den Bruchteil einer Sekunde an der Eintropfstelle Blaufärbung, vgl. Tabelle 10.

²⁾ NOACK, Biochem. Ztschr. **183** (1927), 153; MADELUNG, Z. physiol. Chem. **71** (1911), 213, 215.

wenn man der Reaktionsflüssigkeit Kochsalz zusetzt, und SCHLENK¹⁾ hatte darauf hingewiesen, daß das Benzidinblau unter Anlagerung von Ferrocyanwasserstoffsäure stabilisiert wird. Ähnliche Beobachtungen lagen bei den Versuchen Tabelle 1—10 vor.

So bildet z. B. das Ferroat mit dem Benzidinblau ein unlösliches Salz, und es war naheliegend, in Analogie zum SCHLENK'schen Salz an eine Anlagerung von überschüssigem Natriumpentacyanoaquoferroat an das Benzidinblau zu denken. Auf ähnliche Ursachen war wahrscheinlich auch die Haltbarkeit des durch Hämoglobin und Blut hervorgerufenen Benzidinblaus zurückzuführen. Wenn diese Überlegungen richtig waren, dann mußten auch Ferrosalze ein haltbares Blau erzeugen, wenn man einen zweiten Stoff zusetzte, der als solcher keine Benzidinreaktion gab, wohl aber die Fähigkeit besaß, sich anzulagern. Eine solche Verbindung lag im Ferrocyankalium vor, in dessen Gegenwart tatsächlich das mit Ferroionen erzeugte Blau über längere Zeiträume haltbar wurde. Nun haben alle Beobachter übereinstimmend festgestellt, daß das Benzidinblau, gleichgültig ob es durch Ferroion, komplexe Salze, durch Blut oder Hämoglobin gebildet wurde, nach mehr oder minder großer Zeit in Braun übergeht, ein Braun, welches nach NOACK²⁾ eine höhere Oxydationsstufe des Benzidinblaus darstellt. Das sprach aber dafür, daß die Wirkung des Ferroions besonders stark ist.³⁾

Es scheint der Oxydationsstoß der Ferroionen, wenn sie in genügender Konzentration vorhanden sind, rasch über die blaue Stufe hinweg bis zu Braun zu führen, während bei den komplexen Salzen und beim Hämoglobin die durch sekundäre Dissoziation in geringen Mengen erzeugten Ferroionen anfänglich nur bis zum Benzidinblau und erst auf die Dauer bis zum Benzidinbraun oxydieren. Es mußten dann die komplexen Eisenverbindungen in größerer Konzentration angewandt ebenfalls rasch zum Benzidinbraun führen, während die Ferrosalze entsprechend verdünnt ein haltbares Blau

¹⁾ SCHLENK, Lieb. Ann. **363** (1908), 313.

²⁾ NOACK, Biochem. Ztschr. **183** (1927), 153; MADELUNG, Z. physiol. Chem. **71** (1911), 213, 215.

³⁾ Folgende Versuche stützen diese Auffassung. Läßt man auf je gleiche Anteile einer Benzidinchlorhydrat gesättigten 3%igen H_2O_2 -Lösung gleiche Mengen (bezogen auf Fe) Ferrosalze, Komplexsalze und Hämoglobin gleich lange einwirken und unterbricht die Peroxydase dann durch Zusatz gleich viel starker HCl, so ist die der Gesamtoxydation entsprechende Braunfärbung beim Hämoglobin und den Ferrosalzen am stärksten und wesentlich schwächer bei den komplexen Salzen.

geben würden. Das ist nun tatsächlich der Fall. Man kann sowohl beim Aquosalz wie beim Hämoglobin, wenn man sie in starker Konzentration zu Gemischen von Benzidinchlorhydrat-Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, rasch die Braunfärbung erzeugen, während außerordentlich hochverdünnte Ferrosalzlösungen ein haltbares Blau ergeben. Des weiteren läßt sich auch zeigen, daß die durch Hämoglobin usw. erzeugte haltbare Blaufärbung auf Zusatz von Ferroionen sofort in Braun übergeht. Es folgt also aus diesen Versuchen, daß der Reaktionsmechanismus des Benzidinblaus mit Ferroionen prinzipiell der gleiche ist wie beim Hämoglobin und den komplexen Ferrosalzen, und die verschiedene Haltbarkeit der Blaufärbung nur ein Maß für die Stärke und Geschwindigkeit der Reaktion bedeutet, wobei außerdem die Stabilisierung des Benzidinblaus durch komplexe Salze eine Rolle spielt. Andererseits legen die in Tabellen 1—10 wie im folgenden beschriebenen Versuche aber auch klar, daß die qualitative Benzidinreaktion wenig geeignet ist, die verschiedenen Eisenverbindungen in aktive und inaktive zu klassifizieren, denn auch die sehr wenig wirkenden Ferrisalze geben ebenso wie die Ferrikomplexe schon ohne Wasserstoffsuperoxyd positive Benzidinblaureaktion. Zu demselben Schluß kommen PETOW und KOSTERLITZ¹⁾, die gleichzeitig mit den hier vorliegenden Versuchen die Frage der quantitativen Benzidinreaktion in Angriff genommen haben.

b) Quantitative Versuche

PETOW und KOSTERLITZ versuchten dadurch vergleichbare Werte für die katalytische Wirksamkeit der einzelnen Eisensalze zu erhalten, daß sie die Menge des in jedem Fall aus Benzidinchlorhydrat und Wasserstoffsuperoxyd gebildeten Benzidinblaus quantitativ zu bestimmen versuchten. Das Benzidin ist das Para-diaminodiphenyl,



dessen Oxydationsprodukte von WILLSTÄTTER²⁾, SCHLENK³⁾ und MADELUNG⁴⁾ u. a. untersucht worden sind, ohne daß die dabei auftretenden komplizierten Verhältnisse völlig geklärt werden konnten.

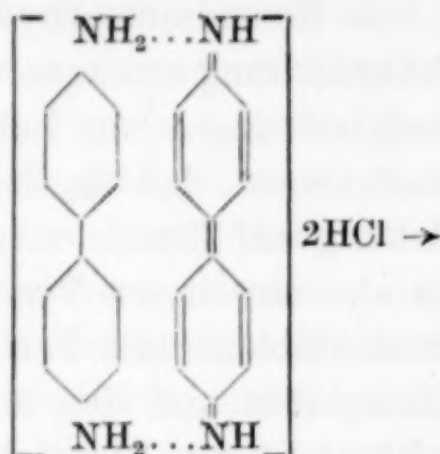
¹⁾ PETOW u. KOSTERLITZ, Z. exp. Med. **65** (1929), 807, H. 5/6.

²⁾ WILLSTÄTTER, Ber. **39** (1906), 3474.

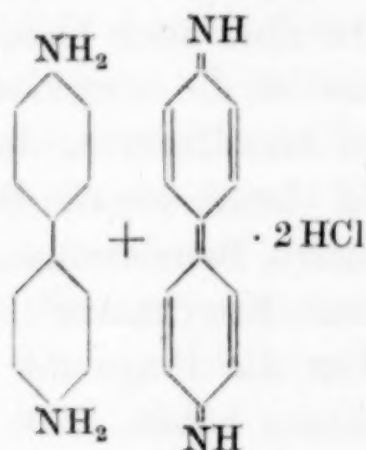
³⁾ SCHLENK, Lieb. Ann. **363** (1908), 309.

⁴⁾ MADELUNG, Z. physiol. Chem. **71** (1911), 204.

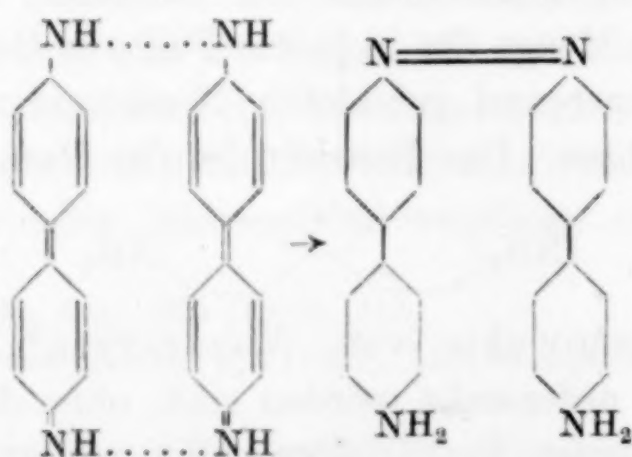
Sehr wahrscheinlich ist aber das primäre Oxydationsprodukt des Benzidins ein merichinoides Amin–Imin:



welches gegen Wasser und Alkohol zwar relativ beständig ist, dagegen von Säuren und Alkalien leicht in das ursprüngliche Benzidin und in ein gelbbraunes Diimmoniumchlorid gespalten wird.

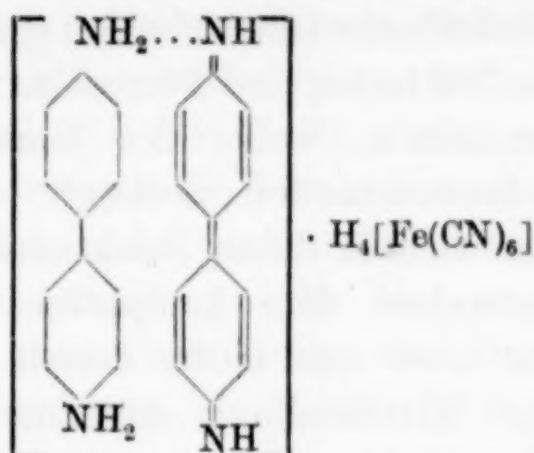


Der letztere Körper neigt sehr zur Polymerisation und Weiteroxydation unter Bildung verschiedener Azokörper, die zum Teil nicht mehr zu Benzidin reduzierbar sind. So hat WILLSTÄTTER nachgewiesen, daß das Diimmid sich leicht in folgenden Azokörper umlagert:

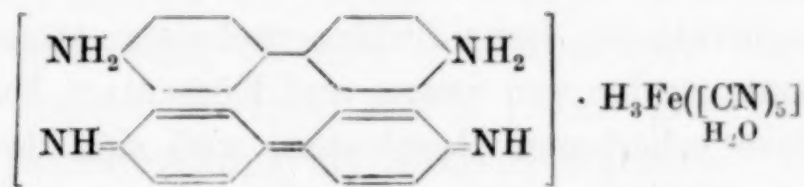


den er isolieren konnte. Nun soll aber nur die in saurer Lösung auftretende Blaufärbung ein Kriterium für aktive Salze sein, und PETOW und KOSTERLITZ heben schon selbst hervor, daß dabei das entstehende Blau eigentlich sofort gespalten werden müßte. Sie glauben aber, daß das Blau durch sekundäre Reaktion stabilisiert werden

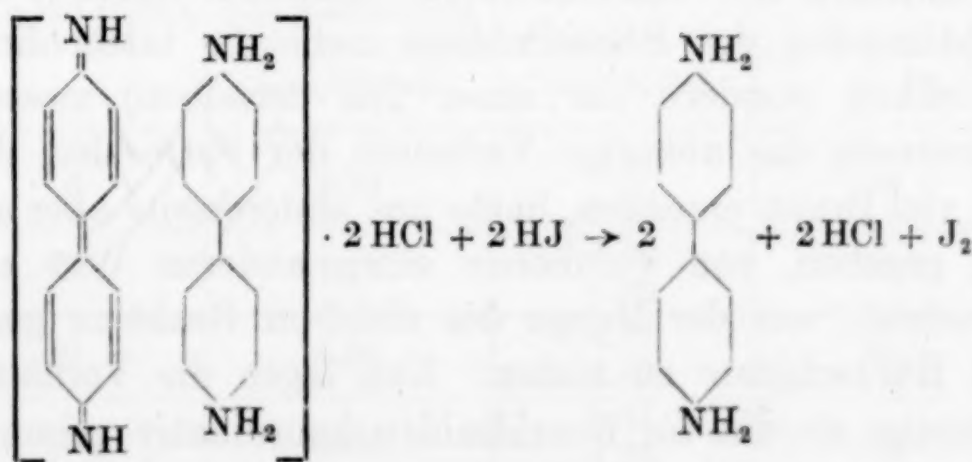
kann und dabei ähnliche Körper entstehen wie der von SCHLENK¹⁾ verhältnismäßig säurebeständige, mit Ferricyankalium synthetisierte, für den letzteren folgende Konstitution diskutierte:



Es wurde schon weiter oben darauf hingewiesen, daß die Haltbarkeit des durch komplexe Salze erzeugten Blaus auf eine ähnliche Sekundärreaktion zurückzuführen sein wird, und z. B. das Aquosalz ($\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}$) sich an Stelle der Ferrocyanwasserstoffsäure an den merichinoiden Körper anlagern und letzteren stabilisieren wird.



Eine ähnliche Wirkung beobachtete NOACK für das Kochsalz. Ferro-salze scheinen diese Fähigkeit jedoch nicht zu haben. Da es also unter gewissen Kautelen möglich scheint, das Benzidinblau vorübergehend und teilweise zu stabilisieren, versuchten PETOW und KOSTERLITZ die Sauerstoff übertragende Wirkung der Eisenverbindungen dadurch zu messen, daß sie das bei der Reaktion gebildete Benzidinblau mittels Kochsalz möglichst stabilisierten, ausflockten, sofort abfiltrierten und nun mit Jodwasserstoff reduzierten. Das nach der folgenden Gleichung in äquivalenter Menge in Freiheit gesetzte Jod



¹⁾ SCHLENK, Lieb. Ann. **363** (1908), 3474.

wird dann titriert und gibt so direkt die Menge des umgesetzten Benzidins an. Dabei fanden sie, daß, bezogen auf 1 Mol Eisen, die komplexen Salze wie Natriumpentacyanoaquoferroat und -ferriat bei der optimalen Wasserstoffionenkonzentration (p_H 5) etwa das 30fache, Hämoglobin etwa das 500fache, und Ferrosalze nur etwa das 10fache zu Benzidinblau umsetzten, wobei der Umsatz mit wachsender Wasserstoffsuperoxydkonzentration ansteigt. Sie folgern deshalb, daß die Komplexsalze sich in ihrem Reaktionstyp im Gegensatz zu den ionisierten Ferrosalzen dem komplexen Hämoglobin ähnlich verhalten, quantitativ aber weit hinter dessen Wirksamkeit zurückbleiben, also eine Art Mittelstellung einnehmen. Jedoch verwerfen sie die qualitative Benzidinblaureaktion auf jeden Fall für die Klassifizierung der Eisensalze und sind wie SIMON und KÖTSCHAU der Ansicht, daß die Umsatzgröße der komplexen Salze derjenigen der Ferroionen viel näher steht als derjenigen des Hämoglobins, so daß man nicht berechtigt ist, die komplexen Salze als eine besondere Klasse von Katalysatoren anzusehen.

Diese quantitativen Benzidinblauergebnisse standen aber im krassen Gegensatz zu den von SIMON und KÖTSCHAU, FRESSENIUS u. a. bei der Katalase erhaltenen Resultaten, weil sich dort immer die Ferrosalze als wesentlich wirksamer erwiesen hatten. Die Erklärung dieser Diskrepanz war im folgenden zu geben. PETOW und KOSTERLITZ beobachteten nämlich bei ihren Versuchen selbst schon das Auftreten von braunen Farbstoffen und bei Ferrosalzen sogar ein Überwiegen derselben, während der blaue Anteil gering war. Wie oben schon angedeutet, haben andererseits aber WILLSTÄTTER, MADELUNG und SCHLENK nachgewiesen, daß die braunen (Azo-) Körper mit Jodwasserstoff nicht mehr zu reduzieren sind. Die Überlegung, daß diese doch auch durch Oxydation entstandenen braunen Produkte sich dem Umsatz mit Jodwasserstoff entziehen würden, und man durch Bestimmung des Benzidinblaus nicht die tatsächliche, oxydative Wirkung (sondern nur einen Teil derselben) messen kann, erklärt einerseits das abnorme Verhalten der Ferrosalze, die wenig Blau und viel Braun erzeugen, hatte uns andererseits aber auch Veranlassung gegeben, von vornherein einen anderen Weg zu gehen. Wir versuchten, aus der Menge des nicht in Reaktion gegangenen Benzidins Rückschlüsse zu ziehen. Nun lagen die Verhältnisse insofern günstig, als das im Benzidinblau koordinativ gebundene unveränderte Benzidinmolekül durch Alkali wieder abspaltbar war, wobei das durch Oxydation gebildete Imid sich polymerisierte, so

daß alles nicht oxydierte Benzidin gelöst vorlag. Es war jetzt also nur nötig, das Benzidin in dieser Lösung quantitativ zu bestimmen. Man bediente sich dabei als Grundlage der RASCHIG'schen Methode, die darauf beruht, daß das Benzidin ein unlösliches Sulfat bildet, welches in der Hitze völlig hydrolysiert, und daß die dabei entstehende freie Schwefelsäure mit KOH titriert werden kann. Festzustellen war aber zuerst, ob die braunen Azokörper und sonstigen Polymerisationsprodukte nicht auch unlösliche hydrolysierbare Sulfate bildeten bzw. ob überhaupt die hier angewandte Benzidinbestimmung, die ja eine Umkehrung der RASCHIG'schen Sulfatmethode darstellt, brauchbare Werte lieferte.

α) Versuche zur Ausarbeitung einer Analysenmethode für alkoholische Benzidinwasserstoffsuperoxydlösungen

Die RASCHIG'sche Methode der Sulfatbestimmung versagt sowohl bei Gegenwart von viel Eisen, wie auch bei viel Säure. Deshalb wurde zuerst der Einfluß wechselnder Mengen Schwefelsäure studiert und zugleich untersucht, ob sich die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd als störend erweisen würde. Auch hier wurde mit einer alkoholischen Benzidinlösung als Reagens begonnen. Die Ausgangslösung a hatte eine durch Essigsäure erzeugte Wasserstoffionenkonzentration von 3,92. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 11 zu-

Tabelle 11

Je 100 cm³ der Lösung a

werden mit wechselnden Mengen Schwefelsäure versetzt.

Beim letzten Versuch wird eine reine Benzidinlösung angewandt

1 cm ³ n/10-H ₂ SO ₄	2 Anfangs- konzentration von Benzidin in cm ³ n/10-KOH ausgedrückt	3 Gefundene Menge Benzidin in cm ³ KOH	4 Wieder- gefundenes Benzidin in %
6	4,35	4,27 4,25	98
10	4,35	4,30 4,26	98,3
20	4,35	4,27 4,25	98,0
20	4,35	4,31 4,29	98,8
20 (ohne H ₂ O ₂)	4,35	4,31 4,29	98,8

sammengestellt und zeigen, daß die Fällung von der Schwefelsäurekonzentration (in den verwandten Grenzen) unabhängig ist. Allerdings werden im ungünstigsten Falle nur 98% der angewandten Menge wiedergefunden. Dieser Fehler spielt, da es sich bei den späteren Versuchen nur um vergleichende Werte handelt, keine Rolle, da diese Abweichung alle Salze gleich betrifft.¹⁾

Wie der letzte Versuch der Tabelle 11 zeigt, ist die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd nicht störend, da auch bei seiner Abwesenheit dieselben Werte gefunden wurden. Zu untersuchen war aber noch, ob die in Gegenwart von Eisen entstehenden Azokörper und sonstigen Polymerisationsprodukte nicht ebenfalls unlösliche, hydrolysierbare Sulfate bildeten, die dann bei der Titration die Benzidinwerte fälschen würden. Für das Eisen, welches gegenüber der Schwefelsäure in so geringer Konzentration vorhanden war (1 cm³ m/100-Eisen zu 60 cm³ m/100-Schwefelsäure), war von vornherein eine störende Wirkung als unwahrscheinlich auszuschließen, jedoch wurde sein Einfluß zwangsweise gleichzeitig mit demjenigen der Azokörper untersucht. Da mit der Zeit alles angewandte Benzidin, wie auch das zuerst erzeugte Benzidinblau in diese braunen Körper übergehen, brauchte man zur Nachprüfung der oben aufgeworfenen Frage nur diese, im folgenden kurz als Benzidinbraun bezeichneten Produkte mit Schwefelsäure zu versetzen, dann abzufiltrieren und in der Hitze zu titrieren. Bildeten sie kein hydrolysierbares Sulfat, dann mußten die Laugenwerte = 0 sein.

Im speziellen gab man 1 cm³ einer 0,01 m-Eisenbicarbonatlösung zu Lösung a, die hier eine durch Essigsäure erzeugte Wasserstoffionenkonzentration von 3,85 aufwies. Dieses Gemisch ließ man 40 Stunden stehen, bis alles Benzidin in Benzidinbraun übergegangen war. Das Ganze wurde nun mit Schwefelsäure versetzt, der entstandene braune Niederschlag abfiltriert und letzterer wie gewöhnlich in der Hitze mit n/10-Kalilauge und Phenolphthalein als Indicator titriert. Die Ergebnisse enthält Tabelle 12.

Wie aus genannter Tabelle hervorgeht, stören die braunen Körper die Bestimmung des Benzidins nicht.²⁾ Es war also eine brauchbare Methode gewonnen worden, um freies Benzidin neben Benzidinbraun

¹⁾ Eine Abweichung von 2% ist bei den großen Umsätzen für die Klassifizierung der Eisensalze belanglos.

²⁾ Dieser Befund wurde immer wieder bestätigt. Bei den bis über 70 Stunden ausgedehnten Peroxydaseversuchen waren nie hydrolysierbare Sulfate nachzuweisen.

Tabelle 12

1 cm ³ 1/10 n-H ₂ SO ₄ -Lösung	2 Anfangskonzentra- tion von Benzidin in n/10-KOH	3 Unverbrauchtes Benzidin in n/10-KOH ¹⁾
12,13	3,56	0,06
	3,60	0,04
12,13	3,87	0,04
	3,89	0,05
12,13	3,92	0,05
	3,90	0,07
12,13	4,20	0,05
	4,26	0,03

bestimmen zu können. Die genaue, durch eine Reihe von Versuchen herausgearbeitete und von nun an stets eingehaltene Arbeitsvorschrift zur Fällung des unverbrauchten Benzidins war folgende: Nachdem das betreffende Eisensalz auf eine alkoholische Lösung (100 cm³) von Benzidin-Wasserstoffperoxyd eingewirkt hat, wurde das Ganze mit etwa der dreifachen Menge Schwefelsäure²⁾ versetzt und nach einigem Stehen das ausgefallene Benzidinsulfat filtriert.³⁾ Nun spült man zweimal mit je 10 cm³ einer etwa 3 g im Liter enthaltenden Natriumsulfatlösung nach und wäscht schließlich noch mit der gleichen Menge Wasser. Der Niederschlag wird samt Filter in 100 cm³ Wasser suspendiert, kräftig geschüttelt und dann in der Siedehitze mit Kalilauge und Phenolphthalein titriert.

β) Versuche zur Ausarbeitung einer Analysenmethode für wäßrige Benzidinchlorhydrat-Wasserstoffsperoxyd-lösungen

Wie schon bei den qualitativen Versuchen erwähnt, hatten BAUDISCH und vor allem BICKEL und seine Schule geltend gemacht, daß nur der in wäßriger, saurer Benzidinchlorhydratlösung erzielte Umsatz des Eisens für die Aktivität zu werten sei. Wenn hier auch schon im vorausgehenden gezeigt war, daß prinzipiell kein Unterschied zwischen der Reaktion im alkoholischen und wäßrigen Milieu

¹⁾ Die Werte in Spalte 3 sind um 0,1 höher gefunden worden. 100 cm³ des destillierten Wassers verbrauchten aber an sich schon 0,1 cm³ KOH im Mittel.

²⁾ 12 cm³ n/10-H₂SO₄ (3fache Menge bezogen auf Benzidin).

³⁾ Bei der Fällung muß die Schwefelsäure langsam und unter kräftigem Schütteln zugegeben werden, um kristalline Niederschläge zu erhalten.

bestand, so sollten doch auch die wäßrigen Lösungen quantitativ untersucht werden. Bei einer entsprechenden Anwendung der im vorstehenden beschriebenen Methode, bei einer wäßrigen Benzidin-chlorhydratlösung, stellte sich nun heraus, daß die Einwirkung des Eisens auf das Benzidin pro Zeiteinheit wesentlich größer ist, und es nicht gelingt, das Benzidin quantitativ als Sulfat zu fällen. Auch scheiden sich die braunen Körper nicht gleich aus, sondern bleiben nach Zusatz von Schwefelsäure in Lösung, und erst nach mehreren Stunden setzen sie sich mit braunschwarzer Farbe ab. Wie die Titration ergab, enthielt dieser braunschwarze Niederschlag zwar kein Benzidinsulfat, wie überhaupt keine in der Hitze hydrolysierbaren Sulfate, in der Lösung war aber noch freies Benzidin vorhanden, welches auf Zusatz von Alkohol kristallin als Sulfat ausfiel. Es wurde deshalb untersucht, ob Alkohol das nach dem Zusatz von Schwefelsäure gebildete Benzidinsulfat unlöslich macht und quantitativ zu bestimmen gestattet. Deshalb gab man zu je 100 cm³ der Lösung b von $p_H = 3,92$ (CH₃COOH) mit der Schwefelsäure zugleich wechselnde Mengen Alkohol und bestimmte die Menge des ausfallenden Benzidinsulfats in gewissen Zeitabschnitten. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 13.

Tabelle 13

Anfangskonzentration des Benzidins in n/10-KOH ausgedrückt: 3,34 cm³

Zeit in Stdn.	12 H ₂ SO ₄		10 Alkohol 12 H ₂ SO ₄		35 Alkohol 12 H ₂ SO ₄		75 Alkohol 12 H ₂ SO ₄	
	KOH	%	KOH	%	KOH	%	KOH	%
1,20	3,25 3,24	97,5	(3,10) 3,28	98,2	3,22 3,24	97	3,26 3,28	98,2
4	3,27 3,25	98,0	3,28 3,30	98,8	3,32 3,30	99,9	3,30 3,28	98,8
10	3,23 3,27	97,6	3,31 3,28	98,9	3,32 3,30	99,5	3,31 3,32	99,6
24	3,24 3,25	97,6	(3,7) 3,29	98,2	3,34 3,32	100	3,32 (3,10)	99,9
36	3,27 3,26	98,1	3,30 3,27	98,3	3,30 3,31	99,4	3,28 3,30	98,8
Durchschnitt:		97,8		98,5		99,1		99,06

Man sieht daraus, daß der Alkohol die Löslichkeit des Benzidinsulfats herabsetzt und letzteres bei Gegenwart von Alkohol für die später anzustellenden, vergleichenden Untersuchungen mit genügender Genauigkeit zu bestimmen ist. Der Einfluß der Zeit nach der Fällung ist gering. Des weiteren ergibt sich noch aus Spalte 2, daß die Gegenwart von Eisensalzen und von Benzidinoxidationsprodukten

bei Abwesenheit von Alkohol das Ausfallen des Benzidinsulfats weitgehend verhindert; denn während man das Benzidinchlorhydrat hier bei Abwesenheit von Alkohol bis zu 97,8% wiederfindet, war vorher unter den gleichen Bedingungen bei Gegenwart von Eisensalzen nur unvollständige oder gar keine Fällung des Benzidinsulfats zu erhalten.¹⁾

Von grundlegender Bedeutung für die Anwendung der Methode zu vergleichenden Untersuchungen war festzustellen, ob der Alkoholzusatz auch bei Gegenwart von Eisensalzen eine quantitative Messung des freien Benzidinchlorhydrats gestattete. Die Nachprüfung dieser Frage war deswegen schwierig, weil bei Gegenwart von Eisensalzen ein unbekannter Anteil des salzsauren Benzidins katalytisch oxydiert wurde, so daß man in der zugesetzten Menge des Benzidins keinen Anhaltspunkt mehr hatte, ob die Fällung quantitativ gelingt. Der Beweis war indirekt so zu führen, daß man die Filtrate des Benzidinsulfats durch Zusatz von Alkohol auf Nachfällung prüfte und Reaktion auf freies Benzidin anstellte. Deshalb gab man zu einer gleichen Benzidinchlorhydrat-Wasserstoffperoxydlösung von $p_H = 3,92$ bei Gegenwart von 1 cm³ Eisenlösung nach bestimmten Zeiten Schwefelsäure und dann verschiedene Mengen Alkohol. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 14 und legen dar, daß unter den obigen Bedingungen mindestens 35 cm³ Alkohol zugesetzt werden müssen, um eine Nachfällung zu verhindern. Bei Anwendung dieser oder einer größeren Menge Alkohol sind die Fällungen aber quantitativ²⁾, da sich in den Filtraten dann kein Benzidin mehr niederschlagen noch nachweisen läßt. Festzustellen war aber noch, ob Eisensalze während der Filtrations- und Titrationsoperationen nicht auf das gefällte Benzidinsulfat katalytisch oxydativ einwirkt. Naturgemäß war die bis zur Titration notwendige Zeit nicht immer gleich, so daß eine Einwirkung des Eisens auch auf Benzidinsulfat die Werte fälschen konnte. Deswegen wurde dieselbe Benzidinchlorhydratlösung in Abwesenheit von Eisensalzen mit Schwefelsäure gefällt und dann dem entstandenen Benzidinsulfat 1 cm³ m/100-Eisenbicarbonatlösung zugesetzt, filtriert, gewaschen und nach verschiedenen Zeiten titriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammen-

¹⁾ Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß das Eisen das Benzidinchlorhydrat zum großen Teil katalytisch oxydiert hatte, die Menge des freien salzsauren Benzidins hier also wesentlich kleiner war.

²⁾ Das lehren vor allem die Versuche, bei denen die katalytische Eisenwirkung = Null ist, weil man dort über 99% des zugesetzten Benzidinchlorhydrats wiederfindet.

gestellt. Die letzte Horizontalspalte zeigt je die Werte unter den gleichen Verhältnissen ohne Eisenzusatz.

Tabelle 14

In den weiteren Versuchen werden Reaktionsgemische untersucht, welche erhalten werden dadurch, daß man auf 100 cm³ einer Benzidinwasserstoffsperoxydlösung von der Wasserstoffionenkonzentration 3,92 4 Minuten lang 1 cm³ Ferrosalzlösung zur Einwirkung bringt. Nach Ablauf der 4 Minuten wird mit wechselnden Mengen Alkohol und mit 15 cm³ Schwefelsäure versetzt, filtriert und der Niederschlag wie üblich mit Kalilauge titriert. Das Filtrat Spalte 2 wird nochmals mit Alkohol versetzt und der entstandene Niederschlag titriert

1 Zeit in Stunden	2 Fe+10 Alkohol + H ₂ SO ₄		3 Fe+10 Alkohol + H ₂ SO ₄		4 Fe+35 Alkohol + H ₂ SO ₄		5 Fe+75 Alkohol + H ₂ SO ₄	
	KOH nicht filtriert	%	KOH filtriert	%	KOH in cm ³	%	KOH in cm ³	%
1,20	0,15	4,5	1,46	44,2	1,44	43,6	1,86	55,8
	0,46	14,3	1,60	48,5	1,86	55,8	1,80	55,2
4	0,42	12,7	1,32	49,0	1,86	55,8	2,04	61,0
	1,72	52,1	—	—	1,84	55,4	2,00	60,6
10	0,60	18,2	0,94	29,2	1,70	51,5	1,86	55,8
	0,64	19,4	1,02	31,0	1,60	48,5	—	—
24	1,10	33,3	0,60	18,2	1,86	55,8	1,86	55,8
	1,20	36,7	0,40	12,1	1,82	55,2	1,84	55,4

Spalte 2 und 3 lehren, daß das Benzidinsulfat hier nicht quantitativ fällt, sondern erst auf Zusatz von mehr Alkohol im Filtrat. Die Resultate Spalte 4 und 5 sind brauchbar, da die Schwankungen zum Teil auf die nicht genaue Innehaltung der Zeit und die katalytische Reaktion als solche zurückzuführen sind. Ebenso lieferten die Filtrate nie Nachfällungen.

Tabelle 15

1 cm³ einer m/100-Eisenbicarbonatlösung zu 100 cm³ der Lösung b

Zeit in Stunden	H ₂ SO ₄ -Fe-Lösg.		10 Alkohol H ₂ SO ₄ -Fe-Lösg.		35 Alkohol H ₂ SO ₄ -Fe-Lösg.		75 Alkohol H ₂ SO ₄ -Fe-Lösg.	
	KOH	%	KOH	%	KOH	%	KOH	%
1,20	3,20	96,5	3,22	97,2	3,28	98	3,27	98,7
	3,21		3,26		3,22		3,30	
4	3,24	97	3,28	98,8	3,24	97,1	3,26	98,6
	3,22		3,30		3,24		3,30	
10	3,26	98,2	3,27	97,9	3,22	97,1	3,22	96,5
	3,29		3,25		3,25		3,20	
24	3,22	97,0	3,24	97,7	3,22	97,0	3,26	97,6
	3,25		3,27		3,24		3,24	
36	3,20	96,6	3,28	98,2	3,24	96,7	3,21	96,5
	3,22		(3,02)		3,20		3,22	
Durchschnitt:		97,0		97,9		97,5		97,6

Wie man daraus sieht, ist tatsächlich eine solche Einwirkung des Eisens vorhanden. Sie hält sich aber in der für die Peroxydaseversuche zu verlangenden Genauigkeitsgrenze von 1—2%.¹⁾ Wenn, wie im folgenden gezeigt wird, bei den späteren Untersuchungen diese Eisennebenwirkung doch noch ausgeschaltet wurde, so geschah es deshalb, weil dadurch die Methode nicht kompliziert wurde.

Wie eingangs bemerkt, war es zur Bestimmung des nicht oxydierten Benzidins notwendig, auch den Anteil zu erfassen, der im Benzidinblau koordinativ an das Imid gebunden ist. Die Zersetzung dieser Komplexverbindung war ja ebenso wie durch Säuren, so auch durch Laugen zu bewirken.²⁾ Es wurden deshalb die vorher beschriebenen Versuche wiederholt, nur mit dem Unterschiede, daß vor der Fällung mit Schwefelsäure die Lösung kaliumalkalisch gemacht wurde. Über die Ergebnisse gibt Tabelle 16 Auskunft. Sie

Tabelle 16

Die Versuche, die in Tabelle 14 angeführt wurden, werden im wesentlichen wiederholt. Die Reihenfolge der Operation ist jedoch abgeändert, insofern, als das Reaktionsgemisch vor dem Alkoholzusatz alkalisch gemacht wurde
Anfangskonzentration von Benzidin in n/10-KOH ausgedrückt: 3,30 cm³

1 Zeit in Stunden	2 Fe + 10 cm ³ Alkohol + 15 n/10-KOH + H ₂ SO ₄		3 Fe + 15 cm ³ n/10-KOH 50 cm ³ Alkohol + H ₂ SO ₄	
	KOH	%	KOH	%
3,20	1,80	54,9	1,99	60,3
	1,84	55,8	1,99	60,3
8	1,84	55,8	2,00	60,6
	1,81	55,1	1,98	60,0
16	1,78	53,9	1,99	60,3
	1,80	54,9	2,01	60,9

zeigt, durch die Konstanz der Werte in Spalte 3, daß so eine nachträgliche Einwirkung des Eisens verhindert wird, da die tropfenweise zugesetzte Schwefelsäure wahrscheinlich das durch die Kalilauge gefällte unwirksame Eisenhydroxyd erst wieder löst, wenn das für die Peroxydasewirkung günstige Gebiet von p_H limes 3 überschritten ist.

¹⁾ Interessant ist, daß die Einwirkung nur auf frischgefälltes Benzidinsulfat stattfindet, da die Werte sich bei längerer Einwirkung nicht mehr ändern.

²⁾ BICKEL, Deutsch. med. Wochenschr. 54 (1928), 1581.

Die in Tabelle 17 mitgeteilten Ergebnisse sollen nur dartun, daß das für Eisenbicarbonat festgestellte auch für komplexe Eisensalze, Hämoglobin und Blut Gültigkeit hat und die Methode auch bei diesen brauchbar ist.¹⁾

Tabelle 17

Die Versuche in dieser Tabelle sind so durchgeführt, wie in Tabelle 14 angegeben. Die Konzentration des Hämoglobins und auch die des Ferriats ist m/100. Die Anfangskonzentration des Benzidins entspricht 3,40 cm³ n/10-Kalilauge.

Zeit	Hämoglobin		
	Filtrierte ²⁾ KOH	Nicht filtrierte ²⁾ KOH	
10 Minuten	1,68 1,64	1,70 1,75	Mit Alkohol im Filtrat
3 Stunden	1,74	—	Keine Nachfällung
12 Stunden	1,68 1,64	1,65 1,68	
	Ferriat		
	Filtrierte ²⁾ KOH	Nicht filtrierte ²⁾ KOH	
10 Minuten	2,86 2,84	2,86 ²⁾	
3 Stunden	2,88 2,86	2,84 2,82	Im Filtrat keine Nachfällung
12 Stunden	2,84 2,85	2,88 —	

Nachdem so, sowohl für das alkoholische, wie auch wäßrige Benzidinreagens eine Methode ausgebildet war, die es gestattet, das gesamte oxydierte Benzidin mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, konnte man darangehen, vergleichend die katalytische Wirksamkeit der Eisensalze, komplexen Eisensalze, des Hämoglobins und Bluts zu untersuchen. Darüber werden wir in Kürze berichten.

¹⁾ Es ist noch zu bemerken, daß auch folgende im einzelnen nicht näher beschriebenen Versuche durchgeführt wurden. Durch den Zusatz von Kalilauge fallen die braunen Azo- und Polymerisationsprodukte des Benzidins aus und sind bei der nun folgenden Fällung des Benzidins mit Schwefelsäure beim Benzidinsulfatniederschlag. Es wurde deshalb geprüft, ob ihre Anwesenheit in irgendeiner Weise störend wirkt (daß sie keine hydrolysierbaren Sulfate bilden, ist schon oben gezeigt worden). In einer Versuchsreihe wurden diese Produkte deshalb vor der Benzidinsulfatfällung abfiltriert und dann das Benzidinsulfat allein titriert, während sie in einer anderen Versuchsreihe auch während der Titration beim Benzidinniederschlag verblieben. Der sich dabei ergebende Unterschied lag innerhalb der Fehlergrenzen.

²⁾ Vgl. vorstehende Anmerkung.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1930.